

Année 1956

N° 250

T H E S E

pour le Doctorat en Médecine

(Diplôme d'Etat)

-O-

p a r

M A R C H A N D Christiane

Née le 27 Novembre 1928 à Paris 7ème

Ancienne Externe des Hôpitaux

Présentée et soutenue publiquement le :

23 Mars 1956

-O-

Titre

APPLICATION DE LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE

A L'ETUDE DES LITHIASES

-O-

Président :

M. le Professeur DESGREZ

-O-

Ed. A.G.E.M.P.

-O-

FACULTE DE MEDECINE DE PARIS

Nom du candidat : M A R C H A N D

Prénom : Christiane

Date de la soutenance : 23 Mars 1956

N° d'ordre : 250

1

MARCHAND Christiane
Application de la Radio-
cristallographie à l'é-
tude des lithiases.
Thèse Méd. Paris 1956
PARIS Dact. In 4° 79p.
N° 250
Ed. A.G.E.M.P.

2

MARCHAND Christiane
Application de la Radio-
cristallographie à l'é-
tude des lithiases.
Thèse Méd. Paris 1956
PARIS Dact. In 4° 79p.
N° 250
Ed. A.G.E.M.P.

3

MARCHAND Christiane
Application de la Radio-
cristallographie à l'é-
tude des lithiases;
Thèse Méd. Paris 1956
PARIS Dact. In 4° 79 p.
N° 250
Ed. A.G.E.M.P.

4

MARCHAND Christiane
Application de la Radio-
cristallographie à l'é-
tude des lithiases.
Thèse Méd. Paris 1956
PARIS Dact. In 4° 79p.
N° 250
Ed. A.G.E.M.P.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552423_0020

Année 1956

N° 250

T H E S E

pour le Doctorat en Médecine

(Diplôme d'Etat)

-o-

p a r

M A R C H A N D Christiane

Née le 27 Novembre 1928 à Paris 7ème

Ancienne Externe des Hôpitaux

Présentée et soutenue publiquement le :

23 Mars 1956

-o-

Titre

APPLICATION DE LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE

A L'ETUDE DES LITHIASES

-o-

Président :

M. le Professeur DESGREZ

-o-

Ed. A.G.E.M.P.

-o-



DOYEN HONORAIRE : M. BAUDOUIN

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. BAUDOUIN, BENARD (H.), CADENAT, CARNOT, CHABROL, CHAMPY, CHEVASSU, DELBET, DONZELOT, GASTINEL, GUILLAIN, HALPHEN, HARVIER, LAROCHE (G.), LAUBRY, LEMAITRE, LEMIERRE, LEVY-SOLAL, IHERMITTE, LIAN, LOEPER, MARION, MATHIEU, MOCQUOT, MONDOR, MULON, OLIVIER (E.), OMBREDANNE, SANNIE, SEZARY, TANON.

DOYEN Léon BINET (membre de l'Institut).

ASSEESSEUR Jean VERNE.

I - PROFESSEURS

Anatomie	CORDIER (G.)
Anatomie Pathologique	DELARUE (A.)
Bactériologie	N...
Biologie appliquée à l'Education physique et aux sports ..	CHAILLEY-BERT (P.)
Biologie Médicale	VERNE (J.)
Cancérologie médicale et sociale	N...
Carcinologie	OBERLING (C.)
Chimie médicale.....	JAYLE (M.F.)
	BROCQ (P.)
Cliniques { Hôtel Dieu	DE GAUDART-D'ALLAINES (F.)
Chirurgicales { Broussais	N...
	Salpêtrière
	Cochin.....
	QUENU (J.)
Clinique chirurgicale réparatrice et orthopédique	MERLE d'AUBIGNE (R.)
Clinique de cardiologie	MCUQUIN (M.)
Clinique de chirurgie infantile et d'orthopédie	FEVRE (M.)
Clinique de chirurgie pleuro-pulmonaire	MONOD (R.)
Clinique de la tuberculose	BERNARD (E.)
Clinique de neuro-chirurgie	PETIT-DUTAILLIS (D.)
Clinique de puériculture	LELONG (M.)
Cliniques des maladies cutanées et syphilitiques	DEGOS (R.)
Clinique des maladies du sang	CHEVALLIER (P.)
Clinique des maladies du système nerveux	ALAJOUANINE (T.)
Clinique des maladies des enfants	DEBRE (R.)
Cliniques des maladies infectieuses	MOLLARET (P.)
Cliniques des maladies mentales et de l'encéphale.....	DELAY (J.)
Clinique gynécologique	FUNK-BRENTANO (P.)
	Hôtel Dieu
	N...
Cliniques { Bichat	N...
Médicales { Cochin	MOREAU (R.)
	Broussais
	DE GENNES (L.)
Clinique médicale d'hydro-climatologie thérapeutique ...	JUSTIN-BESANCON (L.)
Clinique médicale propédeutique	PASTEUR VALLERY-RADOT (L.)
Clinique médico-sociale du diabète sucré et des maladies de la nutrition	BOULIN (R.)
	Tarnier
Cliniques { Baudelocque	LANTUEJOUL (P.)
Obstétricales { Port-Royal	F...
	LACOMME (M.)
Clinique ophtalmologique	VELTER (E.)
Clinique Oto-rhino-laryngologique	AUBIN (A.)
Clinique physio-phatologique des problèmes alimentaires ..	RICHET (C.)
Clinique Psychiâtrique infantile	HEUYER

Clinique rhumatologique et sociale	COSTE (F.)
Clinique stomatologique	DECHAUME (M.)
Clinique thérapeutique chirurgicale	SENEQUE (J.)
Clinique Thérapeutique médicale	LEMAIRE (A.)
Clinique urologique	FLEY (B.)
Embryologie	GIROUD (A.)
Génétique médicale	LAMY (M.)
Histoire de la médecine et de la chirurgie	N...
Histologie	N...
Hygiène et clinique de la première enfance	CATHALA (J.)
Hygiène et médecine préventive	JOANNON (C.)
Médecine du Travail.....	DESOILLE (H.)
Médecine légale	PIEDELIEVRE (R.)
Parasitologie et histoire naturelle médicale	GAILLARD (H.)
Pathologie chirurgicale	MENEGAUX (G.)
Pathologie exotique	LAVIER (G.)
Pathologie expérimentale et comparée	LENEGRE (J.)
Pathologie humorale et immunologie expérimentale	MERKLEN (F.P.)
(chaire à titre personnel)	
Pathologie Médicale	BARIETY (M.)
Pathologie et thérapeutique générales	GARCIN (J.)
Pédiatrie sociale	MARIE (J.)
Pharmacologie et matière médicale	HAZARD (R.)
Physico-chimie médicale (chaire à titre personnel) ...	DOGNON (A.)
Physiologie.....	BINET (L.)
Physique médicale	STROHL (A.)
Radiologie médicale	DESGREZ (H.)
Technique chirurgicale.....	MOULONGUET (P.)
Thérapeutique	TURPIN (R.)

II - PROFESSEURS SANS CHAIRE MAITRES DE CONFERENCES-AGREGES et AGREGES

Anatomie.....	DELMAS (A.), pr.s.ch., DEBEYRE (J.) OLIVIER (), N...
Anatomie pathologique	GAUTHIER-VILLARD (Mlle P.) pr.s.ch., BUSSEY (F.), GUYGOU (Ch.)
Bactériologie	NEVOT (A.), N...
Biochimie médicale	ETTORI (J.), pr.s. ch., N..., N...
Biologie médicale	BOURLIERE (F.)
Dermato-syphiligraphie	DUPERRAT (F.)
Embryologie	TUCHMANN
Histologie	BULLIARD (H.) pr.s.ch. N..., N...
Hydrologie	N...,
Hygiène	BOYER (J.), pr.s.ch. DEPARIS (M), pr.s.ch.
Maladie infectieuses	N...
Médecine légale et du Travail	DEROBERT (L.), pr.s.ch. , GAULTIER (M.) HADENGUE (A.), N...
Neurochirurgie	DAVID (M.)
Neurologie	N...
Obstétrique	GRASSET (J.), LEPAGE (F.), MERCIER (R.), MORIN (P.), RAVINA (J.), N..., N...
Ophtalmologie	DESVIGNES (P.), N...
Orthopédie	JUDET (R.)
Oto-rhino-laryngologie	AUBRY (M.), MADURO (R.)
Parasitologie	CHABAUD (A.), N...

Pathologie chirurgicale	ABOULKER (P.), BAUMANN (J.), GOSSET (J.), LAURENCE (G.) LORTAT-JACOB (J.), OLIVIER (Cl.) POILLEUX (F.), VERNE (J.M.), N...., N...., N...., N...., N...., N...., N....
Pathologie expérimentale	N...., N....
Pathologie médicale	BERNARD (J.), BOUDIN (G.), CASTAIGNE (P.) CONTE (M.), DOMART (A.), LAMOTTE (M.), LAROCHÉ (Cl.), MILLIEZ (P.), PEQUIGNOT (H.) PIERRAULT (H.), RAMBERT (P.), THIEFFRY (ST) TURIAF (J.), N...., N...., N...., N...., N...., N...., N....
Pédiatrie	JOSEPH (R.), N...., N....
Pharmacologie	CHEYMOL (J.), pr.s. ch. LEVY (Melb J), pr. s.ch. BARGETON (D.), pr.s.ch. PARROT (J.), pr.s.ch. DEJOURS (P.) DJOURNO (A.), pr.S.ch. GOUGEROT (L.)
Physique Médicale	DJOURNO (A.), pr.S.ch. GOUGEROT (L.)
Pneumo-Phtisiologie	KREIS (B.)
Psychiatrie	N....
Psychiatrie infantile	MICHAUX (Z.)
Rhumatologie	N....
Stomatologie	CHAPUT (Mme A.), CERNEA (P.)
Thérapeutique	N....
Urologie	KUSS (R.)

III - PROFESSEURS SANS CHAIRE et AGREGES

CHARGES DE COURS DE CLINIQUE ANNEXE

à titre permanent

Clinique chirurgicale	AMELINE (A.), HUGUIER (J.), LEGER (L.), PADOVANI (P.p), PATEL (J.), ROUX (M.); RUDLER (J.C.), SICARD (A.)
Clinique médicale	BROUET (G.), N...., DECOURT (J.) DREYFUS (Gilbert), FAUVERT (R.), HAGUENAU (M.) pr.s.ch., HAMBURGER (J.), KOURILSKY (R.), MARCHAL (G.), SOULIE (E.)
Clinique Obstétricale	ESCALLE (G.), MAYER (M.), VARANGOT (J.)
Clinique Ophtalmologique	OFFRET (G.), RENARD (G.)
Clinique urologique	COUVELAIRE (R.)

Secrétaire général de la Faculté	M. MOREL (J.)
Secrétaire	Melle CHAINTREUIL (G.)

Conservateur, chargé de la direction	M. le Docteur HAHN (A.)
Conservateur	Mlle GOICHON
Bibliothécaires	(Mlles DUMAITRE (P.), LAURENT H. LE NOIR (G.), QUIEVREUX (E.)

Par délibération en date du 9 dec. 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGREGÉ PIERRE CARTIER

Qui m'a suggéré le sujet de cette thèse.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé durant deux années dans son laboratoire.

Son vivant enseignement m'a initiée à la chimie, et ses précieux conseils m'ont permis la réalisation de ce travail.

A TOUT LE PERSONNEL DU LABORATOIRE

DE LA CLINIQUE CHIRURGICALE INFANTILE DES ENFANTS MALADES

A MONSIEUR CHRISTIAN LECLERC

Pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DESGRÈZ

Qui m'a fait le grand honneur
d'accepter la présidence de ma thèse.

Je lui exprime ici ma reconnais-
sance et mon profond respect.

A MES MAITRES DANS LES HOPITAUX

A Monsieur le Professeur FUNCK-BRENTANO

A Monsieur le Professeur CHABROL

A Monsieur le Docteur HILLEMAND

A Monsieur le Docteur THALHEIMER

A Monsieur le Professeur JULIEN MARIE

A Monsieur le Professeur BROUET

A Monsieur le Professeur DE SEZE

A Monsieur le Professeur LEVY-SOLAL

A Monsieur le Professeur R. DEBRE

A Monsieur le Docteur BRISSAUD

A Monsieur le Professeur FEVRE

A Monsieur le Docteur MALLET.

A MON FLANCE

A MES PARENTS

A MES AMIS.

I N T R O D U C T I O N

Les rayons X ont reçu de nombreuses applications dans le domaine de l'analyse chimique, applications basées sur leurs propriétés d'ondes électro-magnétiques de courtes longueurs d'onde :

- 1°) Le rayonnement X est fonction de la nature chimique de l'anticathode qui l'émet. L'analyse spectrale du rayonnement met en évidence les raies caractéristiques des éléments de l'anticathode : c'est l'ANALYSE PAR EMISSION qui a reçu de nombreuses applications en chimie minérale ; en particulier dans la découverte des terres rares.
- 2°) Le coefficient d'absorption des rayons X traversant une substance dépend de la longueur d'onde du rayonnement et de la nature des éléments constituant le corps traversé. De cette propriété découlent la radiographie médicale et industrielle et les méthodes d'ANALYSE PAR ABSORPTION quantitatives et qualitatives.
- 3°) Les rayons X de même longueur d'onde peuvent interférer dans des conditions favorables : un milieu périodique (dont la période est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X employés) par exemple un cristal donne lieu à des phénomènes de diffraction. La position des raies diffractées à partir d'un rayonnement monochromatique est fonction de la structure du cristal : L'identification du spectre de diffraction permet ainsi la détermination de la nature du cristal : c'est l'ANALYSE PAR DIFFRACTION qui a reçu les plus fertiles applications.

Bien que ces trois méthodes d'analyse se soient imposées aux chimistes dans des domaines très différents, leur application est souvent limitée par la nécessité d'un appareillage coûteux et d'une technique délicate. Seule l'ANALYSE PAR DIFFRACTION ou RADIOCRISTALLOGRAPHIE a reçu une diffusion très large en raison de la simplicité relative de la technique et de la rapidité avec laquelle elle renseigne sur la composition chimique et la structure d'un corps simple ou d'un mélange.

Dans une publication (réf. 1) Bragg raconte les origines de la radiocristallographie. Il montre l'évolution de la méthode depuis la découverte de LAUE, jusqu'aux diagrammes de DEBYE-SCHERRER. En 1912, la thèse d'EWALD (réf.) sur l'étude du passage des rayons lumineux à travers un cristal amena LAUE à se demander ce qui se produirait si la longueur d'onde du rayonnement était plus courte que les intervalles de ce cristal.

Ses deux jeunes assistants, FRIEDRICH et KNIPPING, firent les expériences sous sa direction : ils obtinrent les premiers diagrammes de diffraction des rayons de courte longueur d'onde. W.H. BRAGG utilisa ce procédé pour confirmer la théorie ondulatoire des rayons X et mesurer la longueur d'onde du rayonnement.

Son fils W.L. BRAGG eut l'idée d'appliquer les diagrammes de LAUE à l'étude de la structure du zincblende, puis des cristaux en général. Ce travail lui permit de tirer une relation générale, liant : la longueur d'onde du rayonnement utilisé à la structure du cristal. La RELATION DE BRAGG :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

est la base de l'analyse par diffraction.

La méthode utilisée jusqu'alors pour l'étude des cristaux avait l'inconvénient de ne pouvoir s'appliquer qu'à des cristaux de grande taille et parfaitement purs. C'est pour tourner cette difficulté que DEBYE et SCHERRER (réf.) à Zurich en 1916, et HULL en Amérique en 1917 mirent au point la méthode des poudres qui permet d'analyser un cristal réduit en poudre par la radiocristallographie.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier le parti qu'il est possible de tirer de cette ANALYSE PAR DIFFRACTION en recherche médicale. Nous avons appliqué la méthode de DEBYE-SCHERRER à l'étude des calculs, (les calculs réduits en poudre pouvant être utilisés comme des cristaux).

Nous avons d'abord étudié les possibilités et les limites de l'analyse radiocristallographique. Opérant sur des calculs urinaires, nous avons comparé les résultats obtenus par cette méthode et ceux fournis par l'analyse chimique. Puis en fonction de ces résultats, nous avons appliqué l'analyse radiocristallographique systématiquement à l'étude de la composition des calculs urinaires, vésiculaires et salivaires. Nous avons cherché à déduire de l'ensemble de ces résultats la fréquence des constituants minéraux ou organiques, à l'état pur ou à l'état de mélange dans chacune de ces espèces de lithiases.

Enfin nous avons appliqué l'analyse radiocristallographique à quelques cas particuliers qui nous semblaient illustrer particulièrement bien les avantages de cette méthode.

PREMIERE PARTIE

PRINCIPE DE L'ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

PROPRIETES OPTIQUES

DES ONDULATIONS ELECTRO-MAGNETIQUES

Les ondulations électro-magnétiques sont caractérisées par leur longueur d'onde : celle de la lumière visible est de 0,3 à 0,4 μ ; celle des rayons X est comprise entre la longueur d'onde des rayons ultra-violets et celle des rayons γ ; en pratique les rayons X utilisés ont de 2 à 0,4 $\text{\AA}$.

Malgré ces grandes différences de longueur d'onde, les propriétés restent identiques pour toutes les ondes. C'est ainsi que celles qui sont facilement mises en évidence avec les rayons lumineux (propagation rectiligne, réfraction, diffraction, polarisation, etc....) ont pu être vérifiées pour le rayonnement X.

1°) RAYONS MONOCHROMATIQUES ET POLYCHROMATIQUES :

Une ondulation électro-magnétique est constituée par une vibration transversale et sinusoïdale :

- de période T

- de fréquence : $n = \frac{1}{T}$

- de longueur d'onde $\lambda = \frac{C}{n}$

(C = vitesse de la lumière).

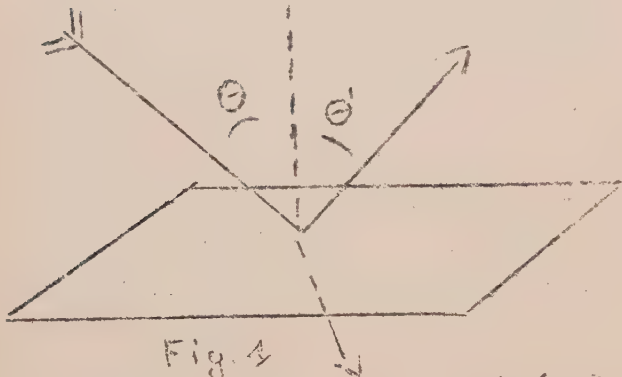
On appelle rayon monochromatique un rayon composé par des vibrations ayant toutes la même longueur d'onde.

Un faisceau polychromatique est formé par la superposition de radiations monochromatiques de longueurs d'onde différentes.

2°) REFLEXION D'UN FAISCEAU LUMINEUX :

Lorsqu'un faisceau lumineux rencontre un obstacle (fig.1) il est :

- en partie REFRACTE : c'est-à-dire que sa trajectoire à travers l'obstacle est déviée.



- en partie ABSORBE par le corps.

- en partie REFLECHI :
Le faisceau réfléchi est situé dans un plan contenant le faisceau incident et normal au plan de réflexion de l'obstacle.

L'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence.

Selon la nature de l'obstacle et du rayonnement les intensités des faisceaux réfléchis et réfractés varient. En première approximation, le faisceau diffracté est négligeable lorsqu'il s'agit de rayons X, car l'indice de réfraction est voisin ou très légèrement inférieur à l'unité.

3°) COMPOSITION DES VIBRATIONS :

En un point, lorsque deux vibrations parallèles sont composées de rayons de même longueur d'onde, l'amplitude de l'ondulation résultante est égale à la somme algébrique des amplitudes composantes. Lorsque les deux vibrations composantes et égales sont en phase, la vibration résultante est maximum ; mais si elles sont en opposition, l'amplitude résultante devient nulle.

Les faisceaux lumineux, issus de deux sources voisines, par exemple deux sources secondaires synchrones, se propageant dans le même sens, forment une succession de franges brillantes apparaissant lorsque les deux faisceaux sont en phase.

Ce phénomène est appelé : INTERFERENCE

4°) DIFFRACTION PAR UN RESEAU :

Lorsqu'une source lumineuse se trouve placée derrière une source percée d'un orifice minime, cet orifice se comporte comme une source lumineuse secondaire. Cette source secondaire émet des rayons de même longueur d'onde que la source principale, mais se propageant dans toutes les directions.

On appelle réseau plan un système constitué par des fentes fines et parallèles, égales et équidistantes, situées dans un même plan. L'équidistance de ces fentes étant de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière.

On obtient un phénomène analogue en utilisant un réseau par réflexion. Un tel réseau est formé par une surface plane et polie, sur laquelle sont tracés des traits parallèles et équidistants qui ne réfléchissent pas la lumière. Les bandes réfléchissantes (situées entre les traits) ont les mêmes propriétés que les fentes du réseau plan : elles ne réfléchissent pas le rayon lumineux, mais le diffractent dans toutes les directions comme des sources lumineuses secondaires, en donnant naissance à des phénomènes d'interférence.

II

PROPRIETES DES RAYONS X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de courte longueur d'onde, pouvant se présenter à nous sous deux aspects bien différents :

- tantôt comme un phénomène ondulatoire, avec une périodicité fonction du temps, permettant d'expliquer les phénomènes de diffraction (Théorie ondulatoire)
- tantôt sous la forme de corpuscules permettant d'expliquer les discontinuités dans l'émission de l'énergie radiante . (Théorie des quanta).

En fait, ces deux théories sont conciliables. La théorie des Quanta suffit pour expliquer les phénomènes de radiocristallographie.

1°) INTER-ACTION DES RAYONS X ET DE LA MATIERE :

Les rayons X sont partiellement absorbés par la matière qui leur fait subir des modifications complexes. Cette absorption s'accompagne d'effets divers (action léthale ou stimulante sur les tissus vivants , impression de la plaque photographique, ionisation des gaz, apparition de fluorescence de certains composés, etc....)

- = la partie non absorbée de rayonnement conserve à la fois sa direction et sa longueur d'onde primitive.
- = le rayonnement absorbé (fig.2) est transformé :

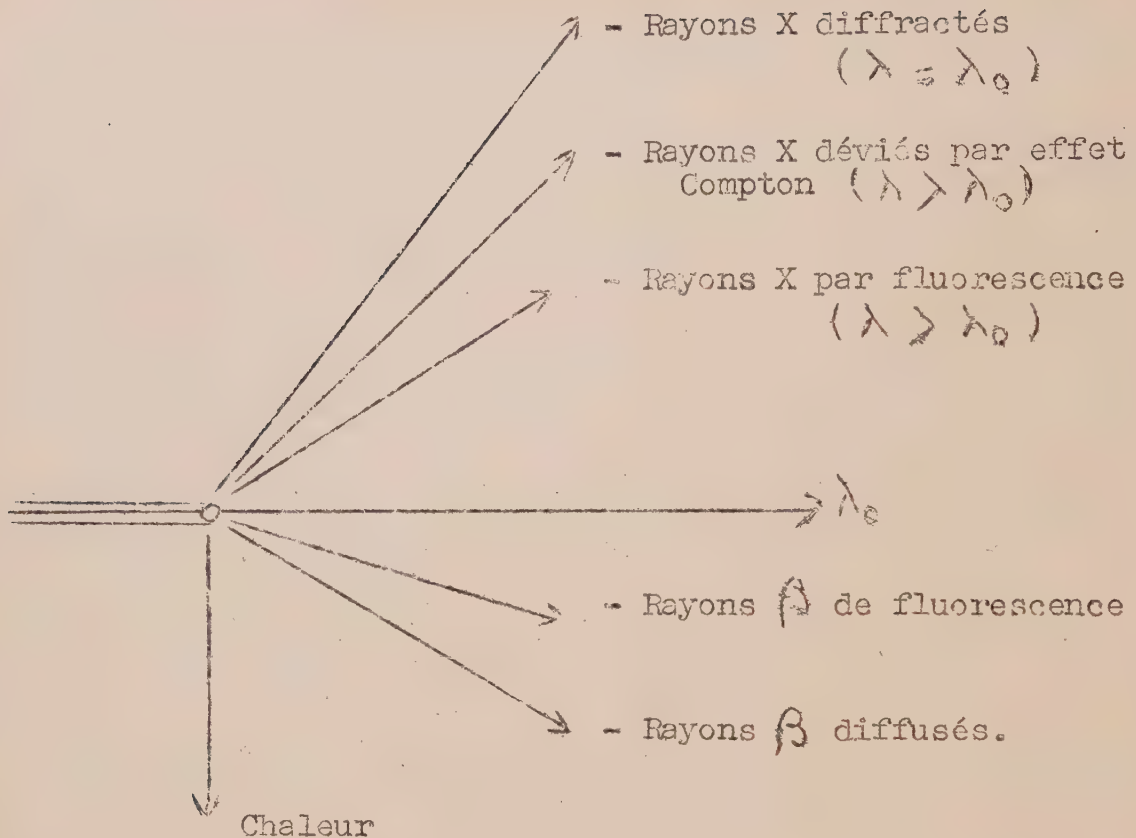


fig.2

a) en rayonnement électromagnétique :

- rayonnement X diffusé sans changement de longueur d'onde
- rayonnement diffusé, dû à l'effet Compton (de longueur d'onde supérieure au rayonnement incident).
- rayonnement monochromatique de fluorescence (de longueur d'onde supérieure au rayonnement incident).

b) en rayonnement corpusculaire :

- rayons β : électrons dont l'énergie dépend de l'élément chimique traversé
- rayons β : électrons diffusés dont l'énergie est indépendante de l'élément chimique traversé.

- Enfin cette absorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

2°) DIFFUSION COHERENTE :

Quand un faisceau de rayons X rencontre un obstacle, par exemple un seul atome, il provoque l'émission d'un rayonnement secondaire. Lorsque ce rayonnement secondaire conserve la même longueur d'onde que le rayonnement incident, on dit que la diffusion est "cohérente" ou "classique". Ce phénomène est analogue à celui rencontré en optique au cours de la diffraction d'un faisceau par un orifice minime :

l'obstacle devient une source d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde égale à celle du faisceau incident, et dirigées toutes dans la même direction.

L'intensité du rayon diffusé est fonction de l'angle qu'il fait avec le faisceau incident.

Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un obstacle constitué par plusieurs atomes équidistants et dont la distance est du même ordre de grandeur que sa longueur d'onde, le rayonnement secondaire présente des phénomènes d'interférence à rapprocher de ceux obtenus lorsqu'un faisceau lumineux rencontre un réseau.

3°) REFLEXION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL

Les atomes constituant un cristal sont répartis de façon régulière : ils sont situés dans certains plans et se répètent avec une certaine périodicité. La distance qui sépare deux atomes est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. C'est précisément cette valeur voisine qui a permis la réussite de la célèbre expérience de LAUE.

Lorsqu'un faisceau de rayons monochromatiques rencontre un cristal, chaque atome se comporte comme une source secondaire, diffractant les rayons dans toutes les directions. La disposition des atomes dans un cristal est telle qu'il se produit des phénomènes d'interférence. Ces phénomènes sont plus complexes que ceux produits par un réseau plan, puisque les atomes sont répartis dans un espace à trois dimensions.

En fait il existe une direction privilégiée, dans laquelle le rayon diffracté est beaucoup plus intense : ce rayon privilégié est la base des expériences de radio-cristallographie.

III

RAPPEL DE

LA STRUCTURE DES CRISTAUX

Un cristal est formé par l'assemblage d'atomes régulièrement disposés. Les atomes peuvent être tous identiques, le plus souvent ils réalisent des combinaisons plus ou moins complexes.

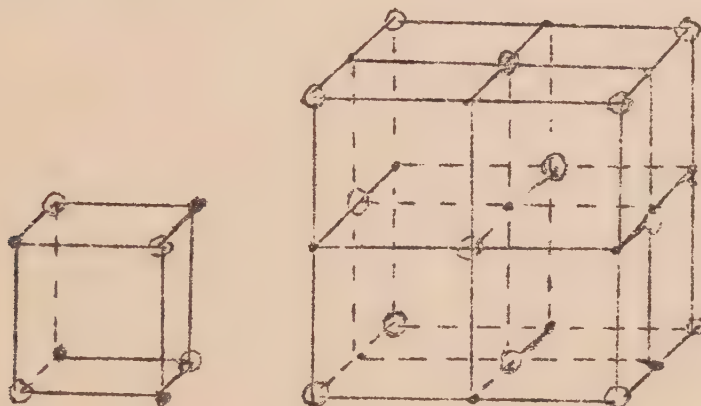


Fig. 3

Un exemple simple est celui d'un cristal de chlorure de sodium. Ce cristal est formé par la juxtaposition de cubes identiques (fig.3) ou mailles élémentaires dont les atomes de chlore et de sodium occupent alternativement les sommets.

Pour comprendre la structure des cristaux en général, il faut d'abord étudier la disposition des atomes dans l'espace indépendamment de leur nature.

Puis il sera possible d'en déduire ce qui se passe lorsque la structure du cristal est plus complexe.

1°) DISPOSITION DES ATOMES DANS UN CRISTAL :

On peut considérer qu'un cristal est constitué par un ensemble de mailles, disposées de façon régulière et périodique dans l'espace, réalisant un RESEAU à trois dimensions. Ces mailles sont toutes identiques, à leurs sommets se trouvent les atomes.

Il existe dans un cristal, des plans tels qu'ils groupent tous les atomes situés dans les différents noeuds des mailles. Il existe une infinité de plans différents groupant ainsi tous les atomes. Dans chacun de ces plans les atomes sont disposés de façon régulière.

Les réseaux, et par conséquent les atomes, se reproduisent dans l'espace avec une certaine périodicité, il existe pour chaque sorte de plans, une série de plans parallèles et équidistants, dans lesquels les atomes ont une disposition identique (fig.4). Chaque série de plans identiques est appelée : FAMILLE DE PLANS RETICULAIRE

Il existe donc de nombreuses familles de plans réticulaires différentes pour un même cristal.

Chaque famille de plans réticulaire est définie et individualisée par ses indices, dits INDICES DE MILLER. Ceux-ci permettent de rapporter une famille de plans réticulaires à trois axes de coordonnées.

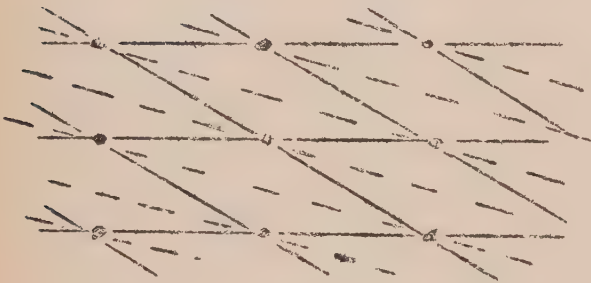


Fig. 4

Puisque les mailles d'un cristal réalisent un système à trois dimensions, dont les atomes sont les noeuds, on peut choisir un système de trois axes (fig.5),

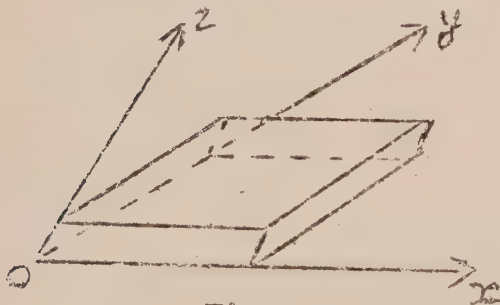


Fig. 5

coïncidant avec les arêtes d'une maille, par rapport auquel les atomes sont disposés régulièrement. Ces trois axes ne sont pas obligatoirement perpendiculaires.

Pour définir les Indices de Miller, il faut considérer (fig.6) l'origine commune des trois axes de coordonnées : O , et un réseau quelconque dont un des plans passe par cette origine.

On appelle A, B et C les trois noeuds ou atomes, à la fois situés sur les axes et les plus proches de l'origine, quelle que soit la famille de plans réticulaires choisie, elle possède trois axes passant par les noeuds A, B et C.

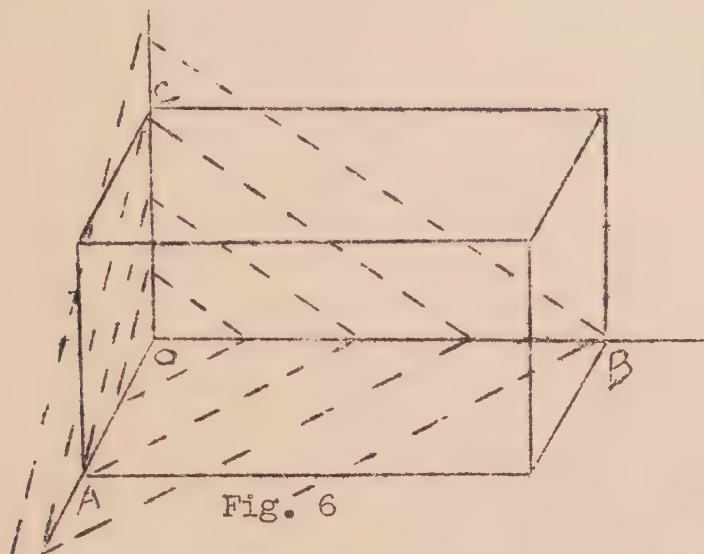


Fig. 6

Appelons : $\vec{a}$ le vecteur OA

$\vec{b}$ " OB

$\vec{c}$ " OC

et h le nombre des segments égaux délimités par les plans réticulaires de la même famille sur le vecteur $\vec{a}$

k ceux sur le vecteur $\vec{b}$

l " " " $\vec{c}$

sur la figure 6 : h = 2

k = 4

l = 3

h, k et l sont des nombres entiers et constituent les INDICES DE MILLER.

Chaque famille de plans réticulaires est définie par ses Indices de Miller, qui permettent d'ailleurs de caractériser les plans par leur distance inter-réticulaires successifs, d'une même famille.

Cette étude des plans réticulaires ne tient aucun compte de la nature des atomes qui constituent le

cristal. Il est important de connaître la disposition des atomes dans des plans, lorsque le cristal est constitué par des motifs formés par des atomes différents, comme c'est le cas pour le chlorure de sodium.

2°) ETUDE DES PLANS RÉTICULAIRES EN FONCTION DE LA NATURE DES ATOMES :

On appelle "MOTIF" ou "BASE DU CRISTAL", la disposition de différents atomes dans la maille élémentaire ; cette maille étant plus ou moins complexe selon le nombre des atomes qui la composent.

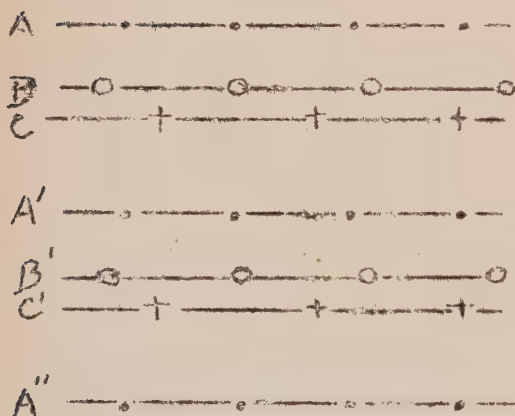
Un cristal est formé par la juxtaposition de motifs tous identiques :

On peut considérer que chaque espèce d'atome occupe les noeuds d'un réseau simple, et que le cristal est constitué par de nombreux réseaux simples se superposant et se déduisant les uns des autres par translation.

Si à chaque atome de la base correspond un réseau simple, il lui correspond également une famille de plans réticulaires.

Si les réseaux se déduisent par translation, il en sera de même des familles de plans réticulaires.

Soit un cristal avec base (fig.7), constitué par des atomes A, B, C.... et considérons une des familles de plans réticulaires de l'atome A, dont la distance inter-réticulaire est d . Entre les deux plans successifs A et A' s'intercalent les plans B, C... correspondant aux autres atomes de la base. Comme les plans réticulaires des différents atomes se déduisent par translation, les distances inter-réticulaires B-B', C-C' ... ont également la valeur d .



On est en présence d'une succession de plans parallèles A, B, C... A', B', C' ... A''.... formés par des atomes différents et séparés par des distances variables : A-B, B-C etc....

Fig. 7

Ces différentes familles de plans réticulaires parallèles jouent un rôle important dans l'intensité du faisceau réfléchi : car si elles ne peuvent créer de nouvelles directions de réflexion, il est évident qu'elles peuvent être à l'origine de phénomènes d'interférences, diminuant ou même annulant le faisceau réfléchi.

IV

REFLEXION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL

Un faisceau de rayons X monochromatiques rencontrant un cristal est diffracté, par chacun des atomes, dans toutes les directions. Mais il existe une direction privilégiée, dans laquelle le faisceau diffracté possède une intensité notable.

Pour expliquer cette direction privilégiée, il faut en premier lieu considérer la diffraction par un seul plan réticulaire et analyser les propriétés du faisceau ainsi diffracté. Puis on généralisera ces propriétés à une famille de plans réticulaires.

1°) REFLEXION DES RAYONS X PAR UN PLAN RETICULAIRE

Lorsqu'un plan réticulaire est atteint par un faisceau monochromatique parallèle, le faisceau diffracté est formé de rayons parallèles et en phase, si le trajet parcouru par tous les rayons est le même (plus ou moins un multiple entier de la longueur d'onde) quel que soit l'atome rencontré. Ceci est réalisé quand le faisceau diffracté fait sur le plan un angle égal à celui du faisceau incident :



fig. 8

Le trajet parcouru par chacun des rayons, est le même quel que soit l'atome réflecteur, comme on vérifie facilement sur la figure (fig. 8).

Un tel rayon privilégié possède toutes les propriétés optiques d'un rayon réfléchi : il se trouve dans le plan du faisceau incident, et son angle avec le plan du cristal est égal à celui du faisceau incident.

2°) REFLEXION DES RAYONS X PAR UNE FAMILLE

DE PLANS RETICULAIRES = RELATION DE BRAGG :

a) analyse du phénomène :

Un faisceau de rayons X n'est pas réfléchi en totalité par le premier plan réticulaire qu'il rencontre : une partie du faisceau traverse le plan et atteint le suivant, qui, de la même façon, en réfléchit une partie et est traversé par une autre. Le faisceau réfléchi par une famille de plans réticulaires est la somme des faisceaux réfléchis par chacun des plans.

On peut rapprocher des phénomènes d'interférences obtenus en optique, lorsqu'un faisceau lumineux rencontre un réseau, ceux obtenus lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre une famille de plans réticulaires :

- lorsque les rayons réfléchis par les plans parallèles sont en phase, leurs intensités s'additionnent, pouvant donner un rayonnement notable.
- au contraire, si les rayons ne sont pas en phase, l'intensité du rayon réfléchi devient minime ou même nulle.

Il est important de connaître les conditions nécessaires pour que les rayons réfléchis par une famille de plans réticulaires soient en phase.

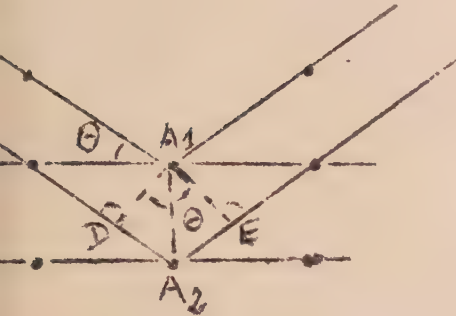
Prenons d'abord le cas d'un réseau simple, c'est-à-dire d'un cristal ne comprenant qu'une seule espèce d'atomes. Tous les plans d'une même famille étant équidistants et parallèles ce qui sera démontré pour deux d'entre eux, pourra ensuite être appliqué à tous les autres.

b) Relation de BRAGG :

Soit deux plans réticulaires P_1 et P_2 contenant respectivement les atomes A_1 et A_2 (fig. 9)

Quel que soit le siège d'un atome du plan, le trajet parcouru par un rayon privilégié (c'est-à-dire la somme des trajets des rayons incidents et réfléchis) conserve la même longueur.

On peut pour faciliter l'exposé choisir l'atome A_2 tel que son siège soit confondu avec la projection de A_2 sur le plan P.



Les deux rayons R_1 et R_2 du faisceau incident sont réfléchis par les atomes A_1 et A_2 .

Si D et E sont les projections de A_1 sur les parties incidentes et réfléchies du rayon R_2 , on peut dire que la distance parcourue par le rayon R_2 est égale à celle

fig.9

parcourue par le rayon R_1 augmentée de la distance $(A_2D + A_2E)$.

On appelle θ l'angle d'incidence qui est égal à chacun des angles : $\angle EA_1A_2$ et $\angle DA_1A_2$.

On en déduit :

$$A_2D = A_2E = d \sin.\theta$$

(d = distance inter-réticulaire)

$$A_2D + A_2E = 2 d \sin.\theta$$

Pour que les deux faisceaux réfléchis R_1 et R_2 soient en phase, il faut et il suffit que la différence entre les distances parcourues par les deux ondes soit un multiple de la longueur d'onde.

Soit λ la longueur d'onde
et n un nombre entier

On peut écrire :

$$DA_2 + A_2E = 2 d \sin.\theta$$

De cette égalité BRAGG a tiré une relation générale qui lie :

- la longueur d'onde du faisceau incident
- l'angle d'incidence
- la distance inter-réticulaire.

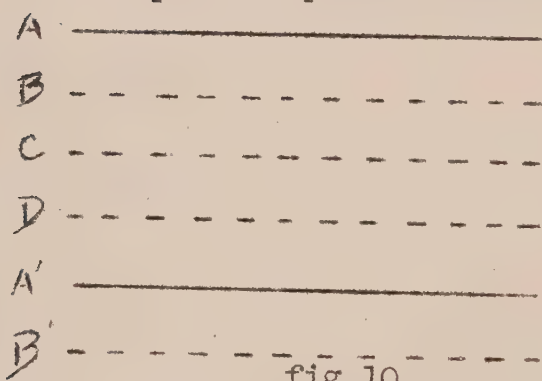
LA RELATION DE BRAGG :

$$n \lambda = 2 d \sin. \theta$$

c) généralisation de la relation de BRAGG :

Si $n = 1$: on dit qu'il s'agit de plan de réflexion de premier ordre. C'est l'angle sous lequel, dans la plupart des cas, le faisceau est réfléchi avec l'intensité la plus grande.

si $n \neq 1$: on dit que la formule correspond au plan de réflexion de $n^{\text{ème}}$ ordre. (fig.10)



C'est-à-dire que tout se passe comme si, entre les plans A, A', A'' ... se trouvaient des plans fictifs, de distance inter-réticulaire égale à : $\frac{d}{n}$, se répétant régulièrement : B, C, D, B', C', D'....., B'', C'', D''.....

fig.10

La formule de BRAGG montre que pour un angle θ particulier, toute une série de plans réticulaires réfléchit un faisceau de rayons X de longueur d'onde donnée avec une intensité maximum.

Connaissant la longueur d'onde λ et l'angle θ il est possible d'en déduire la distance inter-réticulaire qui caractérise cette famille de plans.

Il existe dans un cristal de nombreuses familles de plans réticulaires qui réfléchissent chacune,

pour un angle Θ caractéristique, le faisceau incident avec une intensité notable. L'étude de ces angles Θ (par sa relation avec les plans réticulaires) permet d'identifier la nature d'un cristal.

3°) ETUDE DE L'INTENSITE DU FAISCEAU DIFFRACTE :

L'intensité du faisceau diffracté est fonction :

- d'une part du facteur d'absorption du cristal
- d'autre part de son pouvoir réflecteur.

a) Facteur d'absorption du cristal :

L'absorption est d'autant plus grande, quand le trajet du faisceau à l'intérieur du cristal est plus long. Par conséquent, elle varie avec l'angle d'incidence (qui est égal à l'angle de diffraction) ; c'est-à-dire l'angle que fait le rayon avec le plan du cristal : L'absorption augmente lorsque cet angle diminue.

Ce facteur d'absorption est également fonction du coefficient d'absorption massique et de la densité de l'échantillon.

b) Pouvoir réflecteur du cristal :

Le pouvoir réflecteur du cristal dépend :

- non seulement de la nature des atomes constituant le cristal (plus leur masse atomique est élevée, plus leur pouvoir réflecteur est grand),
- mais aussi de la répartition des atomes dans le cristal.

LE FACTEUR DE STRUCTURE qui dépend d'une façon compliquée de ces différentes données, permet le calcul du pouvoir réflecteur.

Pour étudier ce facteur de structure, il faut considérer séparément : le cas des cristaux simples
: et celui des cristaux avec base.

= Cristal simple :

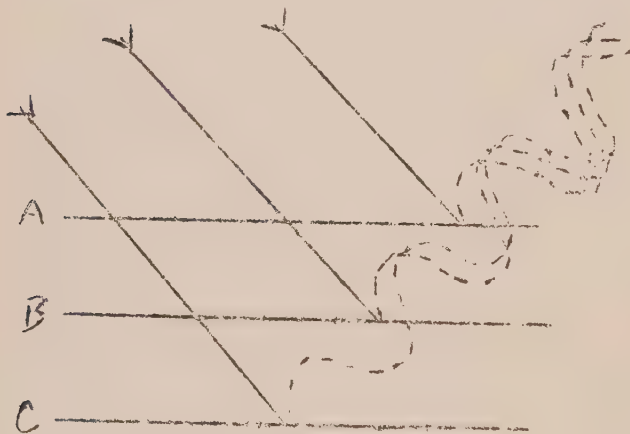
Un cristal simple est formé par une seule espèce d'atomes : le facteur de structure d'un plan réticulaire quelconque est confondu avec le facteur de l'atome.

= Cristal avec base :

Au contraire, un cristal avec base est constitué par plusieurs atomes différents. Le facteur de structure réticulaire est plus complexe, puisqu'il est composé d'atomes différents, possédant chacun un facteur de structure propre.

La répartition des différents atomes ne modifie pas le facteur d'absorption du cristal, mais l'intensité du faisceau réfléchi.

Nous avons déjà vu que, aux différents atomes A, B, C ... qui constituent la base d'un cristal, correspondent des réseaux simples se déduisant les uns des autres par translation. Il en est de même pour les familles de plans réticulaires, dont les distances interréticulaires AA' , BB' , CC' sont constantes et égales à d .



Par conséquent toutes ces familles présentent un faisceau réfléchi maximum, pour le même angle d'incidence θ répondant à la formule de BRAGG. Mais les faisceaux réfléchis par chacune des familles de plans réticulaires A, B, C.... ne sont pas obligatoirement en phase (fig.11).

fig.11

Lorsqu'un faisceau frappe un cristal avec base, sous l'angle privilégié θ , le faisceau réfléchi est formé par la somme des faisceaux réfléchis par chacune des familles.

Il peut donc se produire des phénomènes d'interférences entre les différentes vibrations

qui le composent : la vibration résultante pouvant être augmentée, diminuée, ou même annulée selon les cas.

A partir de mesures très précises de la direction et de l'intensité du faisceau réfléchi, on peut déterminer par de longs calculs, la disposition des différents atomes dans le cristal . Lorsqu'il ne s'agit pas de préciser la structure d'un corps, mais seulement d'identifier un corps de structure connue, comme c'est le cas dans nos expériences, il suffit de mesures et de calculs très simples.

V

REFLEXION DES RAYONS X

PAR UNE POUDRE CRISTALLINE

Dans un bloc de cristal, les plans réticulaires sont orientés. Certains d'entre eux peuvent être atteints par le faisceau de rayons X sous leur angle privilégié, permettant la formation d'un faisceau réfléchi d'intensité notable.

Si le cristal est réduit en poudre fine, on peut considérer qu'on est en présence de nombreux cristaux semblables, présentant des familles de plans réticulaires identiques, mais orientées, par rapport au faisceau de rayons X, de façon différente. Il s'ensuit qu'une poudre cristalline présente au faisceau incident un plus grand nombre de plans sous l'angle Θ qui leur est propre.

1°) FORMATION DES CONES DE REFLEXION

Quand un faisceau de rayons X monochromatiques rencontre une famille de plans réticulaires de distance inter-réticulaire d , sous l'angle privilégié Θ , le faisceau réfléchi fait avec la direction du faisceau incident, un angle de 2Θ , comme le montre la figure (fig.12)

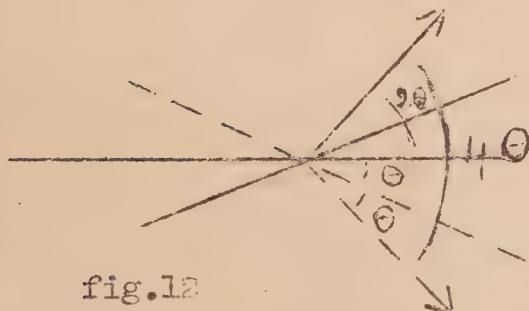


fig.12

faisceau incident un angle 2Θ :

Si le faisceau ne rencontre pas un, mais une infinité de petits cristaux, présentant des plans réticulaires de même indices et les atteignant sous l'angle Θ , il y aura une infinité de faisceaux réfléchis, qui forment avec la direction du

Ces faisceaux forment un CONE DE REVOLUTION ayant :

pour sommet le cristal (fig.13)

pour axe le faisceau incident

pour angle au sommet : 4Θ

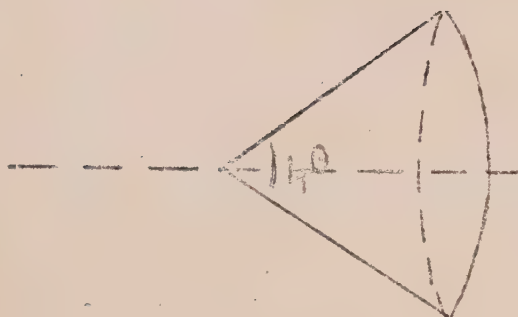


fig. 18

Ce qui est valable pour la réflexion de premier ordre, l'est également pour les faisceaux réfléchis de 2° , 3° ; et n° ordre. Ceux-ci cependant, donnent le plus souvent des cônes d'intensité moindre. Leurs angles au sommets sont plus grands.

Chaque famille de plans réticulaires possède une série de cônes de révolution. Il suffit d'étudier les valeurs des différents angles au sommet pour connaître celles des angles d'incidence privilégiés et en déduire, grâce à la relation de BRAGG les distances inter-réticulaires d .

Pour obtenir des cônes plus intenses, qui se traduisent sur le diagramme par des raies homogènes, on peut faire tourner la préparation autour de son axe. La poudre cristalline, introduite dans un fin tube en verre, est placée perpendiculairement au faisceau incident, et est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe. Cette rotation, en augmentant le nombre des cristallites se présentant au faisceau de rayons X sous leur angle θ , décroît pour la même raison le nombre des rayons réfléchis qui forment le cône de révolution.

DEUXIEME PARTIE

APPAREIL DE RADIOCRISTALLOGRAPHIE

I

PRINCIPE DE L'APPAREIL

Le diagramme de diffraction est obtenu en enregistrant, sur un film radiographique, les rayons diffractés par un échantillon pulvérisé de structure cristalline, lorsqu'il est frappé par un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde connue.

L'appareil est donc constitué de deux parties :

- l'une permettant la production d'un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde connue,
- l'autre destinée à l'enregistrement des faisceaux diffractés qui se présentent sous l'aspect de cônes de révolution.

1°) PRODUCTION DES RAYONS X :

Nous avons vu qu'il y a production de rayons X chaque fois que des électrons, animés d'une vitesse suffisante rencontrent un obstacle.

En pratique, pour obtenir un faisceau de rayons X on utilise une ampoule ou "tube" dans laquelle le vide est élevé. Un filament (chauffé par un circuit auxiliaire), libère des électrons, dont la vitesse est accélérée par l'action d'un champ électrique. Ce champ est obtenu en établissant une différence de potentiel entre le filament chauffé (ou cathode) et l'anode. Sur le trajet des électrons, on place un obstacle (une cible en métal à point de fusion élevé) appelé : anticathode. Pour simplifier le montage du tube il est habituel de confondre l'anode avec l'anticathode.

L'intensité et la longueur d'onde du faisceau de rayons X ainsi obtenu sont fonction :

- de l'intensité du faisceau cathodique :

le faisceau cathodique est d'autant plus intense que la température du filament est plus élevée (donc que le courant qui traverse la cathode est plus intense) .

- de la tension accélératrice :

en augmentant la tension accélératrice (c'est-à-dire la différence de potentiel entre l'anode et la cathode); L'énergie du faisceau de rayons X se trouve accrue, mais sa longueur d'onde diminuée.

- de la matière de l'anticathode :

la longueur d'onde du rayonnement émis en fonction du nombre atomique de l'anticathode.

Le rendement d'une source de rayons X est faible, par suite de l'importance de la perte d'énergie en chaleur ; la faible intensité du rayonnement émis est un des écueils rencontrés en radiocristallographie. Le faisceau de rayons X dont les longueurs d'onde partent des plus grandes pour s'étendre jusqu'à une longueur d'onde minimum qui dépend uniquement de la vitesse des électrons, c'est-à-dire de la tension à laquelle est soumis le tube.

L'étude du spectre d'un tel faisceau permet de distinguer deux types de rayonnement :

- le fond continu,

- les raies caractéristiques

dont l'intensité est beaucoup plus intense que celle du fond continu.

La longueur d'onde des raies caractéristiques dépend de la nature des éléments constituant l'anticathode, les raies sont groupées en séries K, L, M, qui se suivent toujours dans le

même ordre, leur longueur d'onde relative étant croissante. Ces différentes séries se déplacent dans l'échelle des longueurs d'onde selon l'élément émetteur : chaque anticathode présente des raies caractéristiques de longueur d'onde déterminée.

Les raies apparaissent lorsque la différence de potentiel entre l'anode et la cathode est suffisamment grande : pour chaque série de raies il existe un seuil et au fur et à mesure que la tension s'élève, les raies K, L, M... apparaissent. Les premières à apparaître sont K_{α} et K_{β} , puis viennent L, M... le nombre des raies susceptibles de se former ne dépendant que de la structure de l'atome constituant l'anticathode. Pour une structure de l'atome donnée, le nombre des raies caractéristiques est fonction de la tension à laquelle est soumis le tube.

Pour obtenir un rayonnement monochromatique, on peut isoler une des raies caractéristiques (habituellement K_{α}) par un monochromateur dont le principe est d'utiliser la réflexion sélective par les plans réticulaires de certains faisceaux de rayons X.

Une famille de plans réticulaires, de distance inter-réticulaire d , atteinte par un faisceau de rayons X sous un certain angle, ne réfléchit que les rayons dont la longueur d'onde est conforme à la relation de BRAGG.

Ainsi, parmi les rayons du faisceau incident, seuls ceux de longueur d'onde :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

constituent le faisceau réfléchi. En choisissant le cristal et l'angle d'incidence du rayonnement on peut obtenir un faisceau réfléchi strictement monochromatique.

Si le monochromateur est formé par une lame cristalline plane, le faisceau réfléchi est faible, relativement large, et formé de rayons parallèles.

Si la lame est courbe, formant une surface cylindrique, les rayons réfléchis sont focalisés en un point : le faisceau n'est donc pas formé de rayons parallèles, mais son énergie est beaucoup plus grande.

Pour l'analyse courante, on peut se contenter de la raie la plus intense du spectre, en éliminant dans la mesure du possible les autres raies et le fond continu. Le plus souvent $K\alpha$ est utilisée : cette raie est sept fois plus intense que $K\beta$ et beaucoup plus que le fond continu, en particulier si le nombre atomique de l'anticathode est petit.

Pour éliminer le fond continu et la raie $K\beta$ on utilise la propriété des rayons X d'être absorbés par la matière.

En fait il existe des discontinuités dans l'absorption des rayons X par la matière. Ce phénomène est analogue à l'émission des raies caractéristiques : quand un faisceau de rayons X traverse la matière une partie de son rayonnement est absorbé, mais pour certaines longueurs d'onde critiques (qui sont constantes pour un même corps) cette absorption diminue brusquement, comme si pour ces longueurs d'onde privilégiées l'obstacle devenait négligeable.

En utilisant un filtre, dont la discontinuité d'absorption correspond à la longueur d'onde $K\alpha$, on élimine la majeure partie du fond continu et la raie $K\beta$ pour ne conserver pratiquement que la raie $K\alpha$. On obtient un faisceau de rayons X sensiblement monochromatique, et qui, dans la pratique peut être considéré comme tel.

2°) ENREGISTREMENT DES CONES DE REVOLUTION :

Les cônes de révolution sont enregistrés sur des films radiographiques, sensibles à des rayons X de faible intensité.

Il s'agit de placer le film de telle façon qu'il coupe les cônes de révolution, et qu'il permette une mesure facile des angles des faisceaux diffractés. Ces conditions peuvent être réalisées.:

- soit en plaçant un film plan, derrière l'échantillon cristallin et perpendiculairement à l'axe du faisceau incident. L'intersection des cônes forme sur le film une série de cercles concentriques. Cette méthode qui permet une lecture facile des résultats, à l'inconvénient de n'enregistrer que les rayons dont l'angle de diffraction est petit.

- soit en enroulant le film contre une surface cylindrique, dont l'axe est normal au faisceau incident et passe par l'échantillon, (fig.14) ;

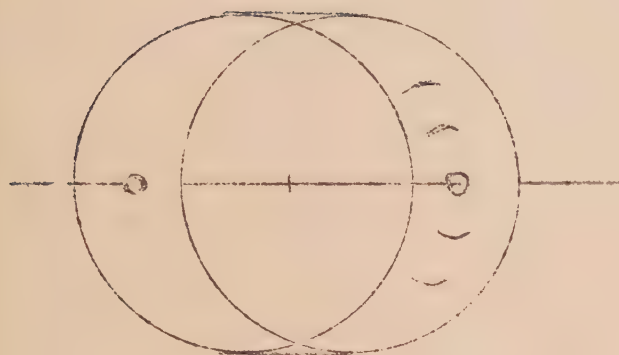
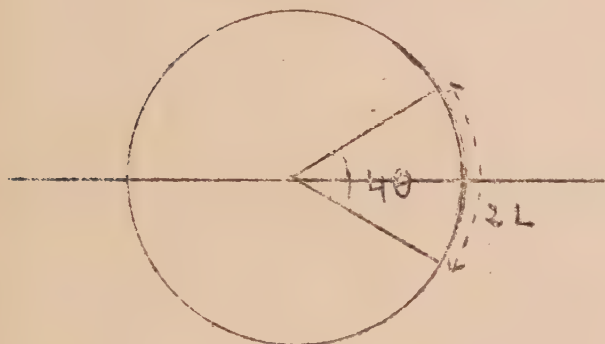


fig.14

(dans l'appareil cette surface cylindrique est la paroi interne d'une boîte appelée : chambre). Le film est impressionné par une série de courbes formées par l'intersection des cônes de révolution avec la surface cylindrique : ces courbes sont appelées RAIES DE DEBYE-SCHERRER. Cette méthode a l'avantage d'enregistrer tous les rayons diffractés, même ceux de retour.

On déduit les distances inter-réticulaires des distances qui séparent deux raies de DEBYE-SCHERRER symétriques



Si on appelle $2L$ cette distance, la valeur de l'angle θ en fonction de la chambre est (fig.15) :

$$4R\theta = 2L \quad (\text{cf})$$

à partir de cette équation, il est facile d'évaluer θ en se rapportant à la relation de BRAGG :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

fig.15

Pour simplifier les calculs, on peut choisir comme circonférence de la chambre : 360 mm., 240 mm., 180 mm. Des tables donnent directement la valeur de la distance inter-réticulaire d , en fonction de la distance $2L$ pour chacune des chambres types. Ces tables tiennent compte de la longueur d'onde utilisée c'est à dire la nature de l'anticathode et du filtre.

(cf) cette formule est valable pour θ mesuré en radians si θ est mesuré en degré, on peut écrire :

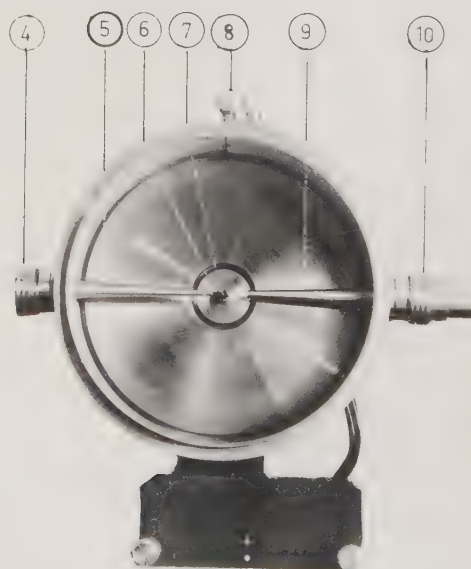
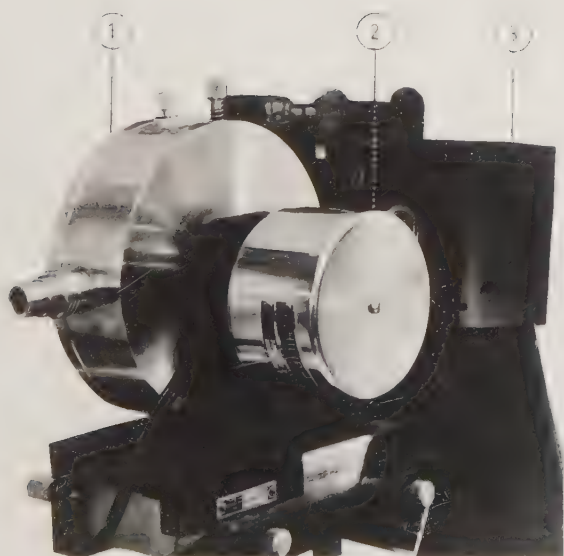
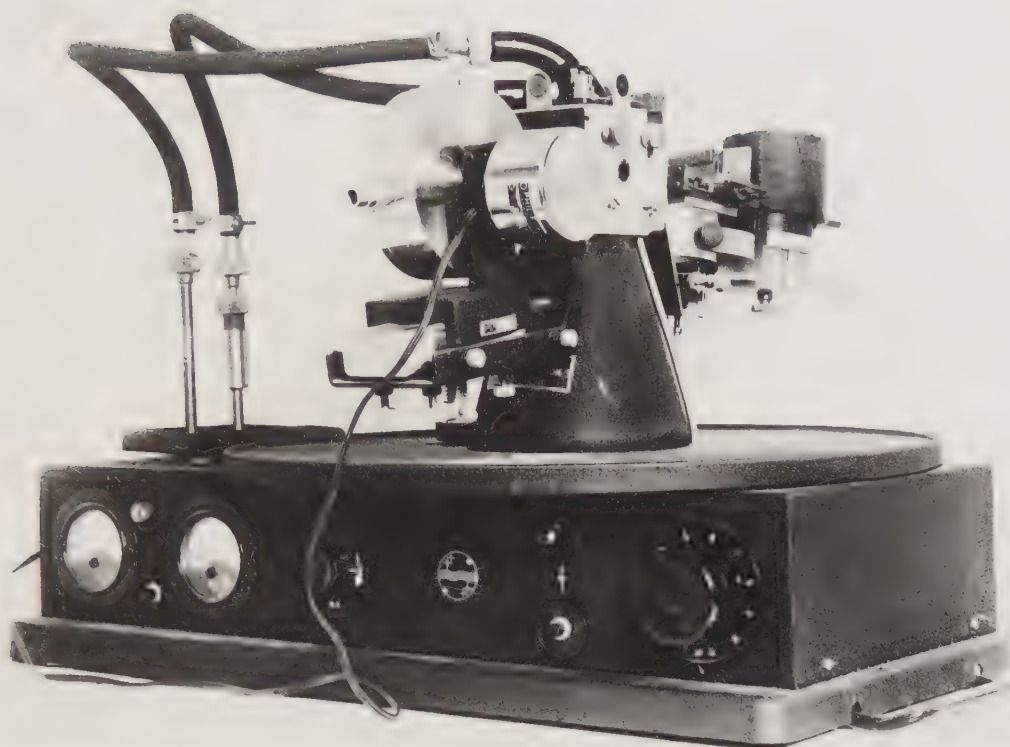
$$\theta = L \times \frac{360}{4\pi R}$$

P L A N C H E I

L'APPAREIL DE RADIOCRISTALLOGRAPHIE

- (1) Chambre spectographique
- (2) Micro-moteur
- (3) Fenêtre

- (4) Collimateur d'entrée (extrémité externe)
- (5) collimateur d'entrée (partie interne et manchon protecteur)
- (6) platine soutenant l'échantillon
- (7)
- (8) Vis permettant le réglage de l'échantillon
- (9) puits de sortie (extrémité interne captant le rayonnement)
- (10) puits de sortie (viseur).



II

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Nous avons utilisé un appareil Philips : Micrometallix , appareil de radiocristallographie, type 11704, qui est composé de :

- une source de rayons X comprenant : un
 - : un générateur
 - : un tube émetteur de rayons X
- une ou plusieurs chambres spectrographiques pour l'enregistrement des raies.

1°) LA SOURCE DE RAYONS X :

a) Le GÉNÉRATEUR

Le générateur est un transformateur simple ; il permet d'obtenir la tension élevée nécessaire à l'alimentation du tube. Il se trouve dans un coffre contenant également le transformateur pour le chauffage du filament et un stabilisateur de courant. Il est muni de quatre prises de courant destinées à l'alimentation de micromoteurs qui entraînent la rotation de la poudre cristalline à l'intérieur de la chambre. Ce montage comprend également un disjoncteur de sécurité.

Ce générateur est alimenté par du courant alternatif, monophasé, de 50 périodes. Il produit un courant dont l'intensité peut varier entre 0 et 40 milliampères, et la tension entre 20 et 60 kilovolts. La puissance maximum qui peut être obtenue avec un tel générateur est de 1200 kilo-volts-millampères.

b) Le TUBE :

Le tube émetteur de rayons X est mono-

polaire : son anode est au potentiel de la terre, alors que sa cathode est à celui du courant alternatif produit par le générateur. Il n'utilise qu'une seule alternance de cette onde.

Son refroidissement est obtenu par une circulation d'eau. Il est protégé contre les accidents de la haute-tension. Son blindage évite la diffusion des rayons X ; seules quatre fenêtres sont fermées par des lames en mica béryllium. Le mica béryllium a la propriété de se laisser traverser par les radiations caractéristiques des différents métaux, sans les modifier. Il est moins fragile que le verre de Lindemann et ne s'hydrolyse pas à l'air comme celui-ci. Les dimensions du foyer vu par ces fenêtres est 1×1 mm. ou $10 \times 0,1$ mm. selon la fenêtre choisie (nous avons toujours utilisé un foyer de 1×1 mm). Le rayon émis par le tube à travers la fenêtre fait avec l'horizontal un angle de 6° .

L'anticathode peut être constituée par différents métaux : chrome, fer, cobalt, cuivre, molybdène, tungstène.... Dans nos expériences nous avons utilisé une anticathode en cuivre.

La longueur du rayonnement émis par cette anticathode en cuivre : $1,54 \text{ \AA}$. Pour rendre le faisceau de rayons X monochromatique, c'est à dire pour réduire au maximum le rayonnement $K\beta$ et le fond continu, nous avons utilisé un filtre en nickel dont la discontinuité d'absorption correspond au rayonnement émis. La longueur d'onde du faisceau monochromatique est donc de $1,54 \text{ \AA}$.

Ce filtre dont l'épaisseur est d'environ $1/100$ mm. est placé devant la fenêtre, sur le trajet du rayonnement avant qu'il ne pénètre dans la chambre.

2°) LA CHAMBRE SPECTROGRAPHIQUE :

a) la CHAMBRE proprement dite :

C'est une chambre Philips, de très haute précision, type 33524. Sa circonférence interne est de 360 mm. Elle est formée par une boîte

cylindrique, et un couvercle. Sur la face interne de sa paroi cylindrique est appliqué le film maintenu par un dispositif spécial qui lui permet d'épouser étroitement la forme de cette chambre.

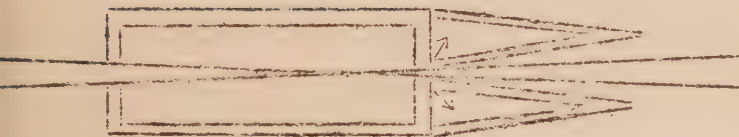
Sa paroi cylindrique présente en deux points diamétralement opposés deux orifices sur lesquels sont fixés :

- le collimateur d'entrée

- le puits de sortie.

= Le COLLIMATEUR d'entrée : permet d'obtenir un faisceau incident fin, et d'éliminer au maximum les rayons diffractés.

Il est composé par un tube de quelques centimètres de long, présentant à ses deux extrémités une pastille de plomb percée d'un orifice de quelques dixièmes de millimètre de diamètre. La pastille par laquelle entre le faisceau présente un orifice de un ou deux millimètres de section et est destinée à limiter la partie du foyer utilisée (lorsque le tube ne possède pas un foyer très fin). L'autre pastille, distante de la première de 4 ou 5 centimètres, possède un orifice de 0,5 ou 1 mm. de diamètre selon les modèles. Cette deuxième pastille limite la divergence du faisceau (les raies du diagramme sont d'autant plus fines que le faisceau est moins divergent).



Le faisceau de rayons X frappant cette pastille (fig.16) provoque l'émission de rayons diffractés qu'il est nécessaire d'éliminer.

Pour les supprimer, on place à l'extrémité du collimateur un manchon dont le diamètre est suffisamment grand pour qu'il ne soit pas en con-

Fig.16

tact avec le faisceau de rayons X (c'est-à-dire qu'il ne devienne pas également une source de rayons diffractés). Son diamètre doit cependant être suffisamment étroit, pour intercepter tous les rayons diffractés par la pastille de plomb;

- = Le PUITS de sortie reçoit le faisceau direct, (formé par les rayons qui ne sont ni diffractés, ni absorbés par le cristal). Il évite leur diffusion dans la chambre.

Le puits est formé par un tube de quelques centimètres de long et de un ou deux millimètres de diamètres. Il se termine par une partie conique située à l'intérieur de la chambre, par laquelle pénètre le rayon. L'extrémité externe est garnie d'un écran fluorescent, qui permet de préciser la position de l'échantillon par rapport au faisceau incident.

- = Le FILM est un film radiographique de sécurité émulsionné sur les deux faces, avec perforation double.

La longueur du film est égale à celle de la circonférence de la chambre. Les deux orifices sont congus pour livrer passage au collimateur et au puits. L'émulsion sur les deux faces permet d'obtenir, des raies plus fines et plus intenses avec un rayonnement plus faible.

- = La SUBSTANCE à analyser est placée dans un petit tube en verre de LINDEMANN de quelques dixièmes de millimètre de diamètre et de 2 ou 3 centimètres de long. Le verre de Lindemann est transparent aux rayons X, comme le mica béryllium, il n'en modifie pas la longueur d'onde.

Ce tube est fixé par un peu de cire molle au centre de la chambre et de son axe. Il est animé d'un mouvement de rotation régulier de 1 tour par minute. La rotation est entraînée par un micromoteur, s'adaptant à la chambre et s'alimentant à une des prises du générateur. La poudre cristalline se trouve donc sur le trajet du faisceau de rayons X et se présente à lui sous des angles multiples.

- b) Le SUPPORT : Le support (type 33530) de cette chambre de haute précision est en forme de banc optique. Il est placé sur une gaine et est muni de vis et de ressorts blocables dans des positions définies précises, qui permettent de répéter le même réglage avec le minimum d'erreur. Ce dispositif permet de modifier la position de la chambre dans les 3 dimensions. L'axe du support est parallèle au faisceau de rayons X issu de la fenêtre du tube générateur, il fait donc comme lui un angle de 6° avec l'horizontal.

III

TECHNIQUE D'ANALYSE

L'analyse radiocristallographique d'un échantillon comporte les temps suivants :

- préparation de l'échantillon, broyage et introduction dans un tube en verre de Lindemann.
- utilisation de l'appareil de radiocristallographie
- développement du film
- interprétation des résultats.

1°) PREPARATION DE L'ECHANTILLON :

Nous avons appliqué cette technique à l'étude des calcairs d'origine diverse. Selon la structure macroscopique du calcaire, nous avons prélevé : tantôt une zone différenciée, tantôt une partie quelconque, si la structure semblait homogène ou s'il était impossible de prélever une quantité suffisante dans chaque région.

Après avoir été finement broyés, dans un mortier d'agate, les quelques milligrammes de calcaire sont tamisés à travers un tamis numéro 200. La poudre est introduite dans un tube en verre de LINDEMANN : pour que les raies du spectre soient homogènes, il est nécessaire que la poudre soit répartie de façon régulière dans le tube (il suffit qu'elle y soit bien tassée). Les extrémités du tube sont obturées avec de la cire molle.

2°) REALISATION DU SPECTRE :a) mise en place de la poudre cristalline :

Il est important pour la finesse du diagram-

me que la poudre cristalline se trouve très exactement dans l'axe du faisceau incident et qu'il ne s'en éloigne pas au cours de son mouvement de rotation.

Le tube de verre (contenant la poudre) est fixée par une boulette de cire molle sur une platine circulaire mobile, disposée au centre d'une des parois de la chambre. Le centrage de l'échantillon est réalisé par l'excentrement de cette platine à l'aide d'une vis. Le réglage définitif est vérifié en visant une source lumineuse à travers les deux collimateurset et en faisant tourner l'échantillon.

b) Mise en place de la chambre :

La poudre cristalline étant en place le film est bloqué sur le pourtour de la chambre. Le collimateur et le puits sont mis en place et le couvercle refermé. Il est évident que ce chargement est réalisé en chambre noire.

La chambre est alors fixée sur son support, devant la fenêtre (foyer de 1×1 mm.) Selon les cas, nous avons utilisé :

= soit le collimateur de 0,5 mm. avec un temps d'exposition de 8 heures, afin d'obtenir un diagramme aux raies très fines.

= soit le collimateur de 1 mm., qui nécessite un temps d'exposition quatre fois moins long (2 heures) mais fournit des raies plus larges. Cette deuxième méthode nous a cependant semblé suffisante pour identifier la nature de la plupart des calculs que nous avons étudiés.

c) Règlage de l'appareil :

Le débit de l'appareil est maintenu constant pendant la durée de l'exposition. Nous avons utilisé les constantes suivantes :

32 mA et 35 KV

En fin d'analyse, le courant est coupé automatiquement par une minuterie adjointe à l'appareil.

3°) DEVELOPPEMENT DU FILM :

Le film est révélé selon les principes habituels appliqués en photographie et en radiographie. Nous avons respecté les constantes conseillées par le fabricant du film.

4°) LECTURE DES DIAGRAMMES :

Pour interpréter les diagrammes, il faut connaître de façon très précise le diamètre des anneaux de DEBYE-SCHERRER.

Nous mesurons l'écartement des raies homologues avec une règle transparente, graduée en demi-millimètres, le film étant posé sur un négatoscope, et les résultats sont relevés sur un tableau indiquant :

- = d'une part le diamètre des anneaux (qui n'est autre que la distance $2L$ indiquée plus haut).
- = d'autre part leur intensité (les notations : $FFF - FF - F - n - f - ff - fff$ indiquant la valeur décroissante).

Des tables fournissent directement la valeur des distances inter-réticulaires, en fonction des diamètres des anneaux de DEBYE-SCHERRER en tenant compte :

- = de la circonférence de la chambre (ici 360 mm)
- = de la longueur d'onde du rayonnement $K\alpha$: c'est-à-dire de la nature de l'anticathode et du filtre (ici cuivre : $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ avec filtre en nickel)

Les différents plans réticulaires étant caractérisés par leur distance inter-réticulaire et par l'intensité du faisceau réfléchi, il est facile d'identifier le ou les cristaux en présence en se référant aux tables. L'identification peut être le plus souvent faite par comparaison avec des spectres étalons.

3^e Partie

APPLICATION DE LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE

A L'ETUDE DES LITHIASES

Au laboratoire de la Clinique Chirurgicale Infantile de l'Hôpital des Enfants Malades, sous la direction de Monsieur CARTIER, nous avons soumis à l'analyse radiocristallographique des calculs de diverses origines : urinaires, biliaires, et salivaires ; ce sont les résultats de nos analyses que nous développons dans la troisième partie de notre travail, en les comparant à ceux qui ont été antérieurement publiés dans la littérature médicale.

I

LES CALCULS URINAIRES

1°) COMPOSITION DES CALCULS URINAIRES

L'étude des calculs des voies urinaires a montré qu'ils étaient constitués le plus souvent de :

- oxalate de calcium
 - = tantôt monohydraté (Whewellite)
 - = tantôt trihydraté (Weddellite)
- phosphate de calcium :
 - = phosphate tricalcique
 - = phosphate bicalcique.

plus rarement de :

- phosphate ammoniaco-magnésien
- acide urique (NB?)

Exceptionnellement de :

- Cystine
- Xanthine
- Carbonate de calcium.

NB. L'analyse radiocristallographique a révélé que, contrairement aux données classiques, la présence d'urate dans les calculs urinaires est exceptionnelle. Elle n'a pratiquement été signalée que dans le travail d'EPPRECHT dans les calculs urinaires provenant de jeunes enfants du Proche-Orient.

L'aspect des calculs urinaires, en fonction de leur structure a été parfaitement décrit.

- Les CALCULS D'OXALATE DE CALCIUM sont durs et difficiles à broyer. Ils se présentent sous deux formes : soit concrétion petite et lisse, en "semence" de chanvre", soit pierre rugueuse, en "mure". La surface rugueuse est due, dans beaucoup de cas, à des cristaux d'oxalate de calcium du type octogonal.
- Les CALCULS DE PHOSPHATE sont le plus souvent formés d'un mélange de phosphate auquel s'ajoutent fréquemment de l'oxalate et de l'urate. Leur surface est généralement rugueuse, mais elle peut être occasionnellement assez lisse. Leur couleur est variable du gris foncé, au blanc ou jaune. Les phosphates alcalino-terreux sont caractérisés par leur friabilité.
- L'ACIDE URIQUE constitue fréquemment le noyau des concrétions urinaires, mais les calculs uniquement d'acide urique sont rares (moins de un dixième des cas). Ces calculs sont toujours colorés, la couleur variant du jaune pâle au rouge brun. Leur surface est généralement lisse, parfois rugueuse.
- Les CALCULS DE CYSTINE sont très peu fréquents (moins de un pour cent). Le plus souvent, ils forment des concrétions petites, lisses ovales ou cylindriques, de couleur blanche ou jaune.
- Les CALCULS DE XANTHINE sont encore plus rares. Leur couleur varie du blanc au jaune brun. Très souvent l'acide urique est associé à la xanthine. Après frottement, les calculs de xanthine prennent l'apparence de la cire.
- Les CONCRETIONS de CARBONATE de CALCIUM fréquentes chez les animaux herbivores, sont d'une extrême rareté chez l'homme. Ce sont des calculs petits, blancs ou gris, de forme sphérique et possédant une surface dure et lisse. Nous étudierons (chapitre III, paragraphe 1°, de cette troisième partie) un volumineux calcul de carbonate de calcium pur qui présente un aspect bien particulier : il est de forme très irrégulière, allongée, sa surface présente de très nombreuses aspérités et est de couleur blanche.
- Signalons enfin des formes extrêmement rares : CALCULS DE FIBRINE, DE CHOLESTÉROL, D'INDIGO...

2°) COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE :

Pour comparer la valeur des résultats fournis par la technique radiocristallographique, nous avons comparativement effectué le spectre de diffraction et l'analyse chimique des constituants de 11 calculs urinaires.

TECHNIQUES CHIMIQUES : Nous avons dosé le phosphore, le calcium et l'acide oxalique. Le phosphore a été déterminé colorimétriquement par la technique classique de HISK et SUBBAROW. Le calcium, après précipitation à l'état d'oxalate de calcium a été dosé par manganimétrie, selon une technique inspirée de celle du dosage du calcium sanguin. L'acide oxalique a été déterminé par manganimétrie en milieu acide.

Les résultats obtenus par les deux méthodes ont été rassemblés dans un tableau (tab. n° I). On peut constater que :

1)- L'analyse chimique de 6 calculs a montré qu'ils étaient riches en oxalate et en calcium. Le phosphore était en faible proportion dans les calculs n° 2, 4, 6, 8, 11 ; il n'y en avait pas dans le calcul n° 7.

- L'étude des diagrammes de ces calculs a confirmé la présence d'oxalate de calcium, mono- ou trihydraté (Whewellite ou Weddellite), l'association des deux étant fréquente. Le phosphate était en trop faible proportion pour être apparent sur les diagrammes.

2)- Le calcul n° 5, à l'examen chimique, contenait une quantité importante de phosphore et de calcium et des traces seulement d'oxalate. Son diagramme fut celui d'un phosphate tricalcique pur.

3)- Les calculs n° I et n° 10 étaient riches en calcium et en phosphore, mais contenaient également de l'oxalate. Leur diagrammes étaient ceux de mélanges de phosphate tricalcique et d'oxalate monohydraté (Whewellite).

4)- Le calcul n° 9 contenait une quantité importante de phosphore, mais peu de calcium et d'oxalate. Le diagramme confirma l'existence de Phosphate, mais

	Milli-molléculas.			Oxalate de calcium		Phosphate		
	Acide oxalique	Calcium	Phosphore	1F2O	3H2O	Tri-ca.	Ri. ca.	Ammon. mg.
n°1	685	856	346	++		++		
n°2	1110	1525	131		++			
centre n°3	565	480	1020	++		+		+
coque	310	945	1250	++	+		+	
centre n°4	1100	1420	240	++	+			
coque	990	1255	343		++			
n°5	258	1095	1135			+++		
n°6	1060	1325	289	++	+			
n°7	1490	1415	0	++	+			
n°8	1115	1300	261	+	++			
n°9	210	315	755		+			++
n°10	260	750	500	+		+++		
n°11	1150	1320	104		++			

Tableau I.

Résultats obtenus par l'analyse chimique et radio-
cristallographique de 11 calculs urinaires.

il s'agissait de phosphate ammoniaco-magnésien.
Il y avait d'autre part des traces d'oxalate.

5)- La constitution du calcul n°3 était plus complexe :
la coque et le centre étaient de composition différente.

a) alors que, chimiquement la coque semblait constituée de calcium, d'oxalate et de phosphore en quantité notable, sur le diagramme le phosphate de calcium était en proportion nettement plus faible ; dans ce cas, il ne s'agissait pas de phosphate tricalcique, mais de phosphate bicalcique (Brushit). L'oxalate était présent sous la forme d'un mélange de Whewellite et de Weddellite.

b) Le centre contenait une proportion importante de phosphore, appréciable de oxalate, mais relativement faible de calcium. Le diagramme a confirmé la présence d'oxalate de calcium (Whewellite) et des traces de phosphate tricalcique ; il a d'autre part révélé la présence de phosphate ammoniaco-magnésien.

En CONCLUSION : ces résultats montrent que :

- l'analyse radiocristallographique est purement qualitative ; elle donne avec une grande précision la structure des constituants du calcul, en révélant leur forme cristalline, c'est-à-dire le mode de groupement des anions et des cations, qui ne peut être généralement déduit de l'analyse chimique.
- Cette méthode permet d'orienter l'analyse chimique, comme dans les calculs n°3 et 4 où elle a décelé la présence de phosphate ammoniaco-magnésien.
- Mais les taux des différents constituants doivent être suffisamment élevés, pour que leurs raies caractéristiques apparaissent sur le diagramme.

3°) RESULTATS DE L'ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE 29 CALCULS

Nous avons soumis à l'analyse radiocristallographique 29 calculs urinaires de provenances diverses,

- l'un deux, que nous étudierons plus en détails (chapitre III paragraphe 1° de cette troisième partie) était constitué de carbonate de calcium pur.
- 2 calculs étaient formés d'acide urique pur.
- 2 autres d'acide urique et de xanthine, l'un d'eux fait l'objet d'un paragraphe particulier (chapitre III, paragraphe 3°, de la troisième partie).
- 12 calculs étaient constitués d'oxalate de calcium le diagramme permet de préciser que :
 - 2 calculs étaient formés d'oxalate monohydraté,
 - 6 d'oxalate trihydraté,
 - 4 d'un mélange des deux oxalates.
- 4 calculs étaient constitués de phosphate pur :
 - 3 de phosphate tricalcique,
 - 1 de phosphate ammoniaco-magnésien.
- 6 calculs contenaient un mélange d'oxalate de calcium et de phosphate de calcium.
- enfin 2 calculs, l'un formé d'oxalate de calcium monohydraté et l'autre d'un mélange de phosphate tri et bicalcique présentaient des raies que nous n'avons pu identifier. Ils possédaient, sans doute, un constituant peu fréquent dans les lithiases urinaires.

Nous avons rassemblé nos résultats concernant les calculs urinaires dans le tableau n°11.

		Oxalate de calcium		Phosphate			Carb. de Calc.	Ac. urique	Cystine	Xanthine	
		1H2O	3H2O	Tri- ca.	Bi- ca.	Amm. Mg.					
3	10,5			X							
1	3,5			X	X						?
2	7	X									
1	3,5			X		X					
1	3,5	X									?
6	21		X								
1	3,5	X	X	X							
2	7	X		X							
1	3,5	X	X	X		X					
1	3,5		X			X					
4	14	X	X								
1	3,5		X	X		X					
1	3,5						X				
2	7							X			
2	7							X		X	
29	101,5	38,5	49	35	3,5	14	3,5	14		7	

TABLÉAU N° II

Calculs urinaires analysés au laboratoire de la Clinique
Chirurgicale Infantile de l'Hôpital des Enfants Malades.

		Oxalate de calcium		Phosphate			Carb de calc	Ac. urique	Cystine	Xanthine	
		1H ₂ O	3H ₂ O	Tri- ca	Bi- ca.	Amm. mg.					
2	6,9			X							
4	13,8					X					
4	13,8	X									
15	51,8							X			
1	3,4			X	X						
1	3,4	X		X							
2	6,9	X	X								
29	100	24,1	6,9	13,7	3,4	13,8		51,8			

TABIEAU N° III

Calculs urinaires analysés par
BRANDENBERGER QUERVAIN et SCHINZ

14.195.1947

Helv. Med. Acta.

		Oxalate de calcium		Phosphate			Carb de calc	Ac. urique	Cystine	Xanthine	
		1H ₂ O	3H ₂ O	Tri ca.	Bi- ca.	Amm. Mg.					
2	20	X									
2	20	X	X								
1	10	X	X	X							
2	20	X	X			X					
2	20	X	X								X
1	10		X								X
10	100	90	30	10		20					30

TABLEAU N° IV

Calculs urinaires analysés par

EPPRECHT et SCHINZ

2.792.1950.

Schw. Med. Scand.

		Oxalate de calcium		Phosphate			Cabb de calc	Ac. urique	Cystine	Xanthine	
		1H2O	3H2O	Tri- ca.	Bi- ca.	Amm. mg.					
40	47,6		X	X							
13	15,4	X		X							
23	27,3			X		X					
6	7,3							X			
1	1,2				X						
1	1,2	X	X	X							
84	100	16,6	48,7	91,5	1,2	27,3		7,3			

TABIEAU N°V

Calculs urinaires analysés par

JENSEN

84.207.1940

Acta Chir. Scandinav.

		Oxalate de calc.		Phosphate			Carb de calc	Ac. urique	Cysteine	Xanthine	
		1H ₂ O	3H ₂ O	Tri ca.	Bi- ca.	Amm. mg.					
68	61,2	X	X	X							
29	26,1			X		X	X				
7	6,3							X			
1	0,9				X						
3	2,7			X							
1	0,9			X			X				
2	1,8										?
III	100	61,2	90,9	0,9	26,1	27	6,3				1,8

TABEAU N°VI

Calculs urinaires analysés par
JENSEN.

85.475.1941.

Acta Chir. Scandinav.

		Oxalate de calcium		Phosphate			Carb de calc.	Ac. urique	Cystine	Xanthine	
		1H2O	3H2O	Tri- ca.	Bi- ca.	Amm. Mg.					
91	15,1	+									
8	1,3		+								
118	19,7	+	+								
182	31	+	+	+							
2	0,3					+					
100	17			+		+					
25	4,1			+							
10	1,7				+						
37	6,1							+			
23	3,8								+		
596	100,1	65,8	52	52,1	1,7	17,3		6,1	3,8		

TABIEAU N°VII

Calculs urinaires analysés par
PRIEN et FRONDEL
57.949.1947
J. Urology.

		Oxalate de Calcium		Phosphate			Carb de calc.	Ac. urique	Cystine	Xanthine	
		1H2O	5H2O	Tri- ca.	Bi- ca.	Amm. mg.					
137	13,7	+									
4	0,4		+								
136	13,6	+	+								
72	7,2	+		+							
47	1,7										
224	22,4	+	+	+							
34	3,4			+							
3	0,3					+					
155	15,5			+		+					
22	3,2	+	+	+		+					
2	0,2				+						
17	1,7				+						?
22	2,2								+		
7	0,7								+		?
58	5,8										?
1000	100	65,1	49,3	50,4	1,9	1,9			2,9		

TABLEAU N°VIII

Calculs urinaires analysés par
PRIEN
61.821.1949
J. Urol.

- Oxalate de calcium : Whewellite (1 H ₂ O)	145	7,8%
Weddellite (3 H ₂ O)	10	0,53%
Whew. + Wedd.	190	12,2 %
- Phosphate : tricalcique	42	2,26%
bicalcique	14	0,75%
ammoniac-magnésien	4	0,27%
- Carbonate de calcium	I	0,05%
- Acide urique	60	3,23%
- Cystine	45	2,42%
- Xanthine	0	0

TABLEAU IX

Fréquence des différents constituants
dans les calculs urinaires homogènes.

- Oxalate de calcium : Whewellite (1 H ₂ O) ..	1151	62%
Weddellite (3 H ₂ O) ..	934	50,2 %
Whew. + Wedd.	836	44,5 %
- Phosphate : tricalcique	964	52 %
bicalcique "	133	7,17 %
ammoniac-magnésien	252	13,55 %
- carbonate de calcium	31	1,67 %
- Acide urique	69	3,72 %
- Cystine	52	2,7 %
- Xanthine	2	0,10%

TABLEAU N°X

Fréquence des différents constituants
des calculs urinaires.

4°) ETUDE STATISTIQUE DE LA COMPOSITION DES CALCULS URINAIRES.

Les tableaux n° III à VIII résument la fréquence des diverses formes de lithiase urinaire, publiées antérieurement à notre étude.

La synthèse de tous ces résultats est présentée dans les deux tableaux n°IX et X.

- L'un (n°IX) ne tient compte que des calculs radio-cristallographiquement homogènes, c'est-à-dire dont le spectre est celui d'un cristal pur. Ils représentent 27,5% des calculs, soit 511 sur 1859 analyses de calculs.
- L'autre (n°X) indique le nombre de fois qu'un composé est rencontré dans les calculs, qu'ils soient homogènes ou non.

En CONCLUSION, On constate que :

- Les OXALATES sont présents dans 1259 calculs, soit dans 67,7% des cas.

345 calculs sont formés uniquement d'oxalate (20,53%)

Les 914 autres associent l'oxalate à d'autres substances.

- La fréquence de PHOSPHATE est presque aussi grande que celle des oxalates puisque :

- . 1096 calculs en contiennent soit 58,9%
- . mais le phosphate ne se trouve à l'état pur que dans 60 cas (3,38%).

- Les phosphates sont donc fréquents dans les calculs urinaires, mais ils sont pratiquement toujours associés à d'autres composés.

II

LES CALCULS BILIAIRES

1°) LA COMPOSITION DES CALCULS BILIAIRES :

L'analyse chimique et l'étude radiocristallographique des calculs des voies biliaires ont montré que ces concrétions sont constituées :

le plus souvent : de cholestérol,

plus rarement : de bilirubine

(et de ses dérivés).

Ils peuvent contenir des substances moins caractéristiques, mais cependant assez fréquentes :

- carbonate de calcium = calcite,
= aragonite,
= vaterite
- phosphate de calcium = apatite
= dahlite,

Exceptionnellement ils peuvent être constitués de composés tels que :

- sels de cuivre,
- substances solubles dans l'éther.

2°) RÉSULTATS DE L'ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE 17 CALCULS

Nous avons soumis à l'analyse radiocristallographique 17 calculs biliaires.

- 1) Un calcul était formé uniquement de calcite. La coque et le noyau ont pu être analysés séparément : ces deux parties se révélèrent constituées par de la calcite pure.
- 2) Un calcul était constitué par un mélange de cholestérol et d'aragonite. Ce deuxième composé se trouvant en proportion notable.
- 3) 14 calculs étaient constitués par du cholestérol pur. Mais dans 4 cas, seule la coque fut analysée.
- 4) UN calcul enfin contenait une forte proportion de cholestérol, mais son diagramme présentait quelques raies que nous n'avons pu identifier.

Nous avons réuni ces résultats dans le tableau n°XI.

3°) ETUDE STATISTIQUE DE LA COMPOSITION DES CALCULS BILIAIRES :

Les tableaux n°XII et XIII résument la fréquence des différentes formes de lithiases biliaires publiées antérieurement à notre étude.

		Cholestérol	Bilirubine	Apatite (Ph.: trica.)	Dalérite (Ph.: bica.)	Calcite	Argonite	Valénite	Mélange (Cu + Ca)	Subst. sol. dans l'éther
14	82,3	+								
1	5,9					+				
1	5,9	+					+			
1	5,9	+ impur								
17	100	16				I	I			

TABLEAU N° XI

Calculs biliaires analysés au laboratoire de la Clinique Chirurgicale Infantile de l'Hôpital des Enfants Malades.

		Cholestérol	Bilirubine	Apatite (PR. trica)	Daléite (PR. bica)	Calcite	Aragonite	Valérite	Mélange (Cu + Ca)	Subst. sol. dans l'éther.
n° I		+								
n°2		+								
n°3		+		+		+		+		
n°4		+	+	+		+			+	
n°5			+						+	
n°6										
n°7		+	+	+					+	+
n°8		+	+					+	+	
n°9										
n°10		+	+	+					+	
n°11	Coque	+	+						+	
	Centre	+		+				+		
n°12	coque	+	+			+				
	centre	+								
n°13	coque	+	+							
	centre	+							+	
13		9	8	5		3		3	8	I

TABEAU N° XII

Calculs biliaires analysés par
EPPRECHT, ROSENMOND et SCHINZ
79.1.1953

F.a.d. Gebiete der Röntgenstrahlen Röntgenpraxis.

		Cholestérol	Bilirubine	Apatite (Ph. Krico)	Dalérite (Ph. Bica)	Calcite	Argonite	Varézite	Mélange (Cu + Ca)	Subst. sol. dans l'éther
1	10					+	+			
coque 4 40 centre		+				+	+			
1	10	+		+	+					
3	30	+								
1 boue	10	+								
10	100	90		10	10	50	50			

TABEAU N° XIII

DALLAS, PHENISTER, ARONSOHN, HANS , PEPINSKY.

109 161 1939.

Ann. Surg.

La synthèse de tous ces résultats est exposée, comme pour la lithiase rénale dans deux tableaux :

- le premier analyse la fréquence des différents constituants à partir des 40 calculs étudiés :

cholestérol	36	90 %
Bilirubine	8	20 %
Carbonate de calcium	9	22,5%
Phosphate de calcium	6	15%
Autres substances	8	20 %

- le deuxième montre la fréquence des calculs homogènes et leur constitution :

cholestérol	21	52,5 %
bilirubine	0	0
carbonate de calcium	2	5 %
Phosphate de calcium	0	0

Le carbonate de calcium se trouvait :

- = dans un cas sous forme de calcite pure,
- = dans l'autre cas, sous forme d'un mélange de calcite et d'aragonite.

III

LES CALCULS SALIVAIRES

Les principaux constituants des calculs salivaires sont :

- phosphates tricalciques = apatite
= Whitlockite

moins fréquents sont les :

- carbonates de calcium = aragonite,
= calcite.

Les deux calculs salivaires que nous avons analysés étaient constitués de phosphate tricalcique (apatite).

JJENSEN et DANØ (16) ont analysé 28 calculs salivaires ; leurs résultats sont réunis dans le tableau suivant :

	Whitlockite	Aragonite	Calcite
2	+++		
12	+++	+++	
12		+++	
2			2 à 4%

Ces auteurs insistent sur la présence de Whitlockite dans les calculs salivaires. Si le phosphate de calcium se trouve fréquemment dans l'organisme sous forme d'Apatite il est exceptionnel de le trouver sous forme de Whitlockite.

IV

LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE DANS

QUELQUES PROBLÈMES PARTICULIERS .

1°) UN CALCUL URINAIRE D'ARAGONITE PURE = CARBONATE DE CALCIUM

Nous rappelons ici un exemple de lithiase urinaire rare, dont la nature a été précisée par la radiocristallographie (8).

Il s'agit d'un volumineux calcul (longueur 3 cm. , largeur 1,6 cm. épaisseur 1 cm.) blanc, très dur, d'aspect très particulier, évoquant l'image d'une compresse de gaze pétrifiée.

Soumis d'emblée à l'analyse radiocristallographique il nous a fourni un spectre d'ARAGONITE très pur, (variété rare chez les animaux supérieurs de carbonate de calcium); sans autres raies accessoires.

L'analyse chimique a confirmé la présence d'aragonite pure :

	trouvé %	calculé pour CO ₃ Ca %
- cendres	55,3	56,0
- Ca	39,95	40,0
- PPO ₄	0	00
- Matières organiques .	0	0
- Oxalatestraces indosables		0

Si l'analyse chimique confirme la composition de ce calcul, elle ne renseigne pas sur sa structure cristalline. L'analyse radiocristallographique nous apporte ici un complément précieux, en nous révélant qu'il s'agit d'une forme rare de carbonate de calcium,

signalée à peu près exclusivement dans les coquilles de certains mollusques bivalves, et non d'une concrétion de CO_3Ca amorphe ou de calcite, forme plus fréquente.

Cette constatation a posé le problème du mécanisme de formation de ce calcul qui a été discuté par LOEPER et CARTIER (10).

2°) LES FORMES CRISTALLINES DU CHOLESTÉROL DANS LES CALCULS BILIAIRES.

La diffraction des rayons X par le cholestérol a fait l'objet d'une étude de CARTIER (10). Il a soumis à la diffraction aux rayons X de nombreux calculs prélevés au cours d'interventions sur les voies biliaires. Le plus souvent la coque et le noyau central, qui présentent des aspects bien différents, ont été analysés séparément. Dans tous les cas le même spectre à raies très nettement définies a été obtenu.

Le constituant révélé par la diffraction aux rayons X possède donc une structure cristalline. Mais ce spectre, relativement simple (qui traduit une symétrie élevée du cristal) est très différent de celui que fournit le cholestérol pur.

Quelle est la nature chimique de ce composé ? L'analyse montre que les deux parties du calcul sont constituées par du cholestérol à peu près pur (teneur comprise entre 95 et 98 %). Cette concentration élevée exclut la possibilité d'un ester du cholestérol : d'ailleurs la totalité de ce cholestérol est à l'état libre, car le dosage colorimétrique selon GRIGAUT et le dosage pondéral par la ditonite fournissent des valeurs identiques.

Il ne s'agit pas non plus de la forme hydratée du cholestérol (qui peut en effet, cristalliser avec une molécule d'eau) : le point de fusion du calcul (147°) est identique à celui du cholestérol (148°) et à celui du mélange (calcul - cholestérol).

Ce dernier résultat oblige à conclure que le constituant de ces calculs biliaires est représenté par du cholestérol (cholestérol b) mais dans une forme cristalline différente de celle qu'on obtient par extraction (cholestérol a). D'ailleurs, si après avoir dissous le calcul dans du chloroforme on évapore lentement les cristaux qui apparaissent fournissent le diagramme du

cholestérol a pur. Donc le seul fait d'avoir extrait le stérol du calcul a modifié sa forme cristalline. D'autre part si on recristallise du cholestérol a pur, à partir de la solution alcoolique, le spectre devient identique à celui du cholestérol b du calcul. Il s'agit donc bien d'une forme cristalline différente du cholestérol pur.

Nous avons complété cette étude en analysant systématiquement des calculs biliaires. Au cours de cette étude, nous avons retrouvé le cholestérol sous ses deux formes cristallines, la plus fréquente restant cependant celle signalée par CARTIER.

Le tableau résume l'ensemble de nos résultats .

Si le cholestérol b est le plus fréquemment rencontré, la forme habituelle du cholestérol (cholestérol a) n'est pas exceptionnelle.

Nous n'avons pu interpréter la signification biologique de ces deux formes cristallines, mais il nous a paru intéressant de constater que non seulement le cholestérol pouvait cristalliser sous deux formes dans l'organisme, mais que ces deux formes pouvaient coexister dans un même calcul.

		Cholestérol étalon (a)	Cholestérol recristallisé dans l'alcool (b)
4	Coques		+++
3	calculs entiers	+++	
I	coque		+++
	noyau		+++
I	coque	+++	
	noyau		+++
4	calculs entiers		+++
3	calculs entiers	+++	+++
16		7	15

TABLEAU N° XIV

Fréquence relative des cholestérol a et b
Calculs biliaires analysés au laboratoire
de la Clinique Chirurgicale Infantile de
l'Hôpital des Enfants Malades.

PLANCHE N° II

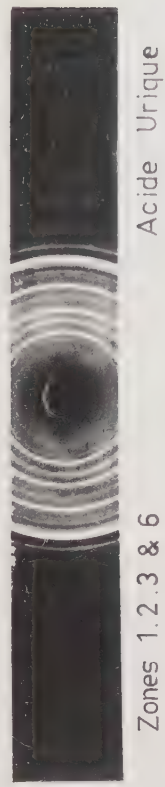
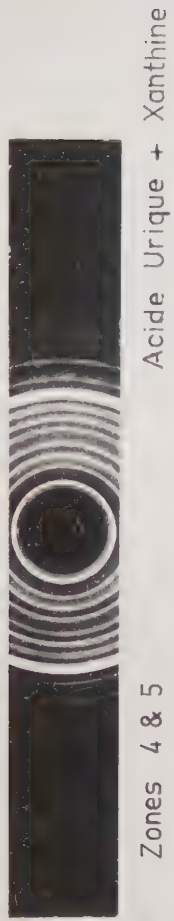
Calcul de lithiase unique (goutte)

= photo du calcul

= diagramme des principales zones.



Calcut vésical (Coupe)



3°) L'ANALYSE FINE D'UN CALCUL DE LITHIASE URIQUE (GOUTTE)

Un des avantages majeurs de la radiocristallographie est de permettre l'identification des constituants d'un échantillon extrêmement réduit. Pour illustrer cette possibilité de la méthode nous avons analysé complètement les différentes couches d'un calcul vésical provenant d'un sujet traité depuis plusieurs années pour une diathèse urique.

Ce volumineux calcul de forme ovoïde (grand diamètre 27 mm.) de surface lisse, a été sectionné transversalement. Cette coupe montre l'existence de 7 zones successives, nettement différenciées, sur lesquelles nous avons pratiqué des micro-prélèvements qui ont été soumis à l'analyse.

Les spectres de diffraction, dont nous ne publions dans la planche n°II que les plus caractéristiques, ont révélé dans certaines zones à côté de l'acide urique la présence de xanthine qui serait certainement passée inaperçue à la simple analyse chimique. L'identification de la xanthine a été faite par comparaison avec un spectre étalon de xanthine pure. Le diagnostic a été confirmé par :

- d'une part le spectre ultra-violet de la solution effectuée à partir des zones contenant de la xanthine, qui montre un maximum d'absorption de 265 millimicrons caractéristique de la 2.6.dioxypurine (xanthine), l'acide urique (2.6.8. trioxypurine) présentant son maximum nettement déplacé (285 m μ).
- d'autre part, l'analyse chromatographique sur papier, qui montre dans ces mêmes zones, la présence de deux constituants identifiables par le R_f qui correspond à celui de la xanthine et de l'acide urique.

Cette intéressante observation serait sans doute passée inaperçue à l'analyse selon les techniques habituelles. Il est vraisemblable que la présence de xanthine dans les calculs uriques des gouteux, est plus fréquente qu'on ne l'a signalée jusqu'ici ; nous rappelons que, sur quatre calculs uriques que nous avons analysés, la radiocristallographie nous a montré deux fois la présence de xanthine.

Il serait intéressant de reprendre systématiquement, par cette méthode, l'analyse des calculs dans la diathèse urique, la présence et la localisation de cette xanthine posant un problème métabolique que nous ne pouvons malheureusement aborder ici.

PLANCHE III

Diagrammes des Etalons des principaux
constituants des lithiases urinaires

oxalate de calcium 3 eq
oxalate de calcium 1 eq
phosphate tricalcique
phosphate bicalcique
phosphate ammoniaco magnésien
calcite
aragonite.



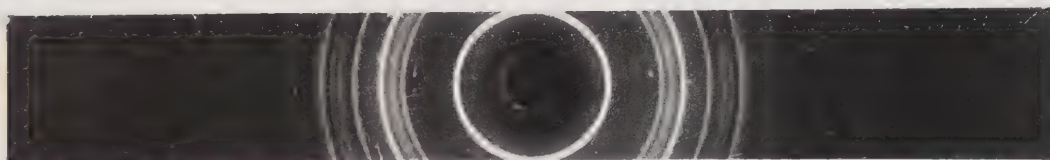
Oxalate de Calcium 3 aq.



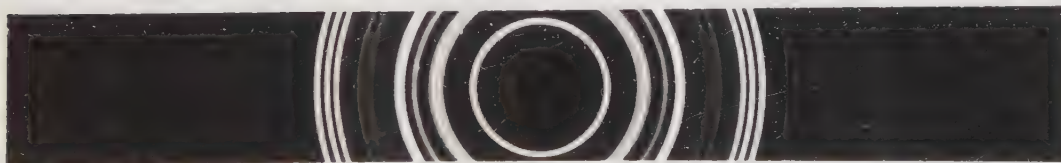
Oxalate de Calcium 1 aq.



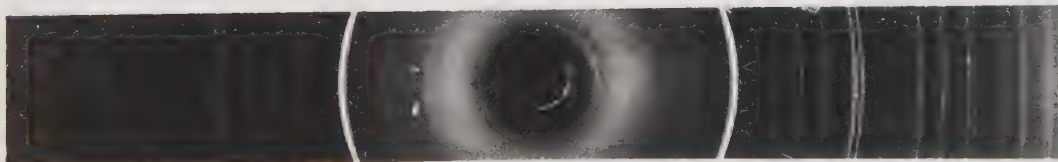
Phosphate TriCalcique



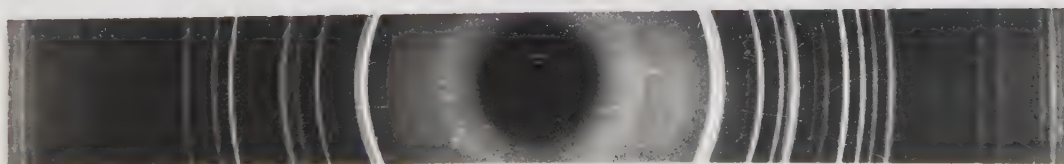
Phosphate BiCalcique



Phosphate Amm. Magnésien



Calcite



Aragonite

PLANCHE IV

Diagramme des étalons des principaux
constituants des lithiases urinaires :

acide urique

xanthine

cystine

Diagramme des étalons des différents
cholestérols :

cholestérol

cholestérol recristallisé dans CHCl_3

cholestérol recristallisé dans EtOH



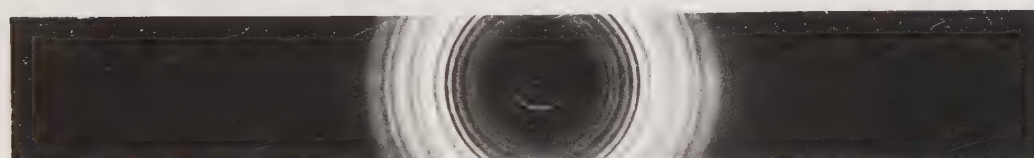
Acide Urique



Xanthine



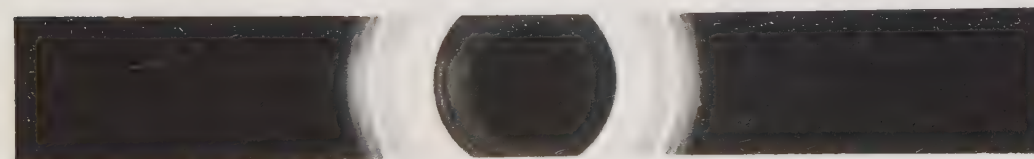
Cystine



Cholestérol



Cholestérol recrist. CHCl_3



Cholestérol recrist. EtOH

4ème Partie

DISCUSSION DE LA VALEUR DE LA TECHNIQUE

RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Dans la partie expérimentale de notre travail, nous avons cherché à délimiter les possibilités offertes à l'analyse radiocristallographique dans un domaine particulier de la recherche médicale : l'analyse de calculs d'origines diverses.

La radiocristallographie ne doit pas être systématiquement opposée à l'analyse chimique. Les résultats qu'elles apportent sont d'ordre différents : ces deux méthodes d'analyse se complètent pour donner de la nature d'un cristal une représentation plus complète.

Dans cette dernière partie, nous discutons les possibilités d'application de la radiocristallographie, et nous insistons sur les avantages et les inconvénients qu'elle présente sur l'analyse chimique classique.

- Il est évident que cette méthode d'analyse n'est applicable que si le laboratoire possède un spectrographe à rayons X, c'est-à-dire un appareil relativement coûteux, dont l'achat ne peut être envisagé dans un équipement courant. Nous négligerons donc de discuter ce point qui représente sans doute l'inconvénient majeur de cette technique et nous supposerons ce problème résolu.

- Insistons d'abord sur quelques avantages techniques :

- 1) La réalisation du spectre de diffraction ne nécessite aucune surveillance, puisque pendant toute la durée de l'exposition le réglage de l'appareil est automatique. Le manipulateur a donc nécessité aucune surveillance, puisque pendant toute la durée de l'exposition le réglage de l'appareil est automatique. Le manipulateur a donc uniquement à préparer la poudre dans un tube en verre de LINDEMANN, puis à centrer le tube dans la chambre dans le faisceau de rayons X, enfin après l'exposition à développer le film et à en relever les différentes raies avec leur intensité pour l'interprétation, ou dans le cas le plus courant à comparer avec un spectre-étalon. Comparé à la

difficulté de la recherche chimique des divers constituants, la radiocristallographie permet une économie de temps.

- 2) De plus l'analyse laisse un document : le spectre de diffraction ; il est possible de s'y référer, de lui comparer les résultats des différents calculs ; il est impersonnel, c'est-à-dire indépendant du manipulateur, on ne peut discuter ses résultats.
- 3) La réalisation du spectre de diffraction ne nécessite qu'un échantillon minime (de l'ordre de quelques milligrammes de poudre). Cette méthode rend possible, non seulement l'analyse de petits calculs (lithiases salivaires), mais permet encore de différencier dans un calcul stratifié la nature chimique des dépôts successifs et d'identifier un mélange de plusieurs constituants de nature chimique voisine. Nous avons illustré cet avantage par l'analyse d'un calcul urinaire de goutteux (chapitre IV, paragraphe 3°, 3° partie).
- 4) Enfin, l'analyse laisse intact l'échantillon sur lequel on peut en cas d'incident technique, recommencer le spectre, que l'on peut conserver, que l'on peut soumettre à l'analyse chimique.



Ces avantages bien qu'indiscutables ne présentent qu'un intérêt secondaire si on les compare à la précision de l'analyse qualitative qui donne toute sa valeur à la méthode. Nous n'insisterons pas sur les tâtonnements analytiques que comporte l'étude chimique d'un calcul de composition inhabituelle. Dans ce cas, le spectre de diffraction fournit une image rapidement identifiable.

Pour préciser la nature des constituants d'un calcul par l'analyse chimique, il est nécessaire de connaître la teneur exacte en ses différents éléments : encore ne peut-on à partir de cette analyse qualitative laborieuse ne tirer qu'une présomption sur le mode de groupement des cations et des anions. C'est cette incertitude qui, par exemple, a fait conclure dans un grand nombre de cas à la présence d'urate, alors que l'analyse radiocristallographique montre qu'il s'agit d'acide urique).

L'analyse radiocristallographique fournit un spectre qui identifie les constituants chimiques et précise même la variété cristalline et le degré d'hydratation des cristaux. C'est qu'en effet le diagramme dépend de la disposition des atomes dans le cristal, puisque c'est de cette disposition que dépendent les plans réticulaires et leurs indices. Il est évident que les cristaux formés de phosphates tricalciques et de phosphates bi-calciques n'auront pas leurs atomes répartis de la même façon et par conséquent leurs plans réticulaires seront différents ainsi que leurs diagrammes. Pour des raisons analogues les phosphates tricalciques α et β qui sont caractérisés par l'orientation différente de leurs atomes, produiront des diagrammes différents.

De même il existe deux sortes de cristaux d'oxalate de calcium : la Whewellite qui est monohydratée et la Weddelite qui, selon les auteurs, est di- ou tri-hydratée. La (ou les) molécule d'eau étant intimement liée à la constitution du cristal, l'orientation ou les indices des plans réticulaires seront différents. Il s'ensuit que la structure de base de la weddelite n'est pas la même que celle de la whewellite, et que les diagrammes de ces deux cristaux étant différents, ils permettent de les individualiser.

Les exemples sont nombreux, mais tous mènent à la même conclusion : l'analyse radiocristallographique permet une étude approfondie de la structure des différents composés d'un calcul, impossible par l'analyse chimique.

Dans les cas de calculs de composition complexe, l'analyse chimique peut passer à côté de constituants mineurs, surtout s'il s'agit de formes peu fréquemment rencontrées, et dans ce cas l'analyse radiocristallographique révélera les raies caractéristiques mélangées à celles du constituant majeur. Cependant, lorsque la concentration de cette "impureté" est très faible, les raies peuvent ne pas apparaître, mais dans ce cas il est vraisemblable qu'il serait également passé inaperçu à l'analyse chimique.

Dans certains cas un phénomène physique empêche l'apparition des raies (ceci a été observé au cours de l'étude radiocristallographique des os (9)) certaines raies de carbonate de calcium n'apparaissent pas. Ce phénomène n'a pas été observé dans nos calculs.

Un inconvénient beaucoup plus grave que l'on peut reprocher à l'analyse chimique (et qui n'est pas valable pour la radiocristallographie) est que la présence de certains constituants (par exemple Ammonium) empêche l'apparition de certaines réactions caractéristiques et introduit une importante cause d'erreur dans l'analyse complète.

L'analyse radiocristallographique fournit donc des résultats plus complets que l'analyse chimique sur la composition des calculs dont elle indique la constitution moléculaire et les formes cristallines.

Sans vouloir remplacer l'analyse chimique par cette méthode physique, qui présente des avantages incontestables sur les procédés classiques d'identification, nous pensons plutôt que ces deux techniques se complètent. Dans de nombreux cas relatés dans ce travail, la radiocristallographie nous a permis d'orienter ultérieurement l'analyse chimique, car cette microméthode très sensible ne fournit pas de résultats quantitatifs. Tout au plus peut-elle donner une idée des concentrations relatives des constituants d'un mélange, d'après l'intensité respective des raies caractéristiques ; un dosage chimique complètera ces résultats. L'analyse radiocristallographique a orienté les recherches chimiques, évitant des tâtonnements longs et parfois difficiles pour connaître les différents constituants et surtout elle a évité de méconnaître une substance qui pouvait se trouver dans un calcul en quantité importante, bien que ce ne soit pas un constituant habituel.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'application d'une des propriétés optiques des rayons X : la diffraction par les plans réticulaires d'un cristal, à l'analyse des calculs d'origine diverses.

Dans un premier chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques des rayons X et rappelé que ce rayonnement électromagnétique de courte longueur d'onde, donne lieu à des phénomènes de diffraction, lorsqu'ils rencontrent des structures périodiques dont la période est de même ordre de grandeur que leur longueur d'ondes.

En particulier les cristaux diffractent les rayons X de courte longueur d'ondes et fournissent des spectre de raies dont la disposition est caractéristique du constituant cristallin.

Après un bref rappel de la structure des cristaux, nous avons analysé les conditions de diffraction des rayons X et défini les bases de l'analyse des structures cristallines par cette méthode physique : la RADIOCRISTALLOGRAPHIE.

- Dans une SECONDE PARTIE nous avons décrit l'appareillage utilisé et détaillé les divers temps que comporte l'analyse d'un échantillon.

- La TROISIEME PARTIE de ce travail est consacrée à l'analyse des calculs d'origines diverses. Cette étude a porté principalement sur des calculs urinaires

- en premier lieu, une analyse chimique et radiocristallographique de 11 calculs nous a permis de comparer les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes.
- puis, après avoir exposé les résultats de l'analyse de 29 calculs, nous avons fait une étude statistique de la fréquence des différents constituants des calculs urinaires. Cette statistique tient compte des publications antérieures à notre travail, et porte sur 1859 calculs :
 - : les oxalates sont présents dans 67,7% des calculs, 20,53% de ces calculs sont constitués d'oxalate pur.
 - : les phosphates sont présents dans 58,9% des calculs, mais seulement 3,38% de ces calculs sont constitués de phosphate pur.
- Nous avons analysé 17 calculs biliaires et, comme pour les lithiases urinaires, étudié statistiquement les différents constituants en utilisant les publications antérieures à notre travail. Nous avons montré que sur 40 calculs, 90% étaient constitués de cholestérol pur.
- L'étude des calculs salivaires révèle que leur principal constituant est le phosphate de calcium.

L'analyse radiocristallographique nous a permis également d'étudier quelques problèmes particuliers qui mettent en valeur les possibilités de cette méthode :

- nous avons pu signaler qu'un calcul de carbonate de calcium pur était constitué d'Aragonite (constituant exceptionnellement rencontré chez les animaux supérieurs).
- La radiocristallographie distingue deux formes de cholestérol différentes dans les lithiases biliaires : selon leur mode de cristallisation, nous avons identifié le cholestérol a (étalon) et le cholestérol b (forme obtenue expérimentalement par cristallisation dans

l'alcool). Nous avons comparé la fréquence de ces deux formes de cholestérol dans les lithiases biliaires, et nous avons constaté que le cholestérol b était le plus fréquemment rencontré.

- . Enfin, la radiocristallographie nous a permis de préciser la constitution d'un calcul stratifié de lithiase urique et d'y découvrir à côté de l'acide urique la présence de xanthine.

- Enfin dans la QUATRIEME PARTIE, nous avons discuté les possibilités de la radiocristallographie comme méthode d'analyse, et comparé les avantages et les inconvénients qu'elle présente sur l'analyse chimique.



Nous concluons que ces deux techniques se complètent utilement ; l'analyse radiocristallographique précise la structure moléculaire et la forme cristalline des constituants (inaccessible à l'analyse chimique) mais ne donne que des indications grossières sur la composition quantitative.

Au cours de ce travail, l'analyse radiocristallographique nous a, dans plusieurs cas, révélé la présence de constituants rarement signalés dans les calculs. Certains d'entre eux posent des problèmes pathogéniques intéressants.

Il serait certainement utile de reprendre l'étude systématique des lithiases par cette méthode analytique fine pour éclairer le mécanisme encore très obscur de la formation de ces concrétions pathologiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- BRAGG Wh. et Wl.
G. Bell & Son London 1924
X Ray and cristal structure.
- 2- BRANDENBERGER , de QUERVAIN et SCHINZ :
Expériencia 3.106.1947
Röntgenographische und Mikroskopisch-Kristalloptische
Untersuchungen an Harnsteinen (Kurze Mitteilungen).
- 3- BRANDENBERGER , de QUERVAIN et SCHINZ :
Helv. Med. Act. 14.193.1947
Röntgenographische und Mikroskopisch-Kristalloptische
Untersuchungen an Harnsteinen.
- 4- BRANDENBERGER und SCHINZ :
Helv. Med. Act. sup. 16.1945
Über die Nature der Verkalkungen bei Mensch und Tier
und das Verhalten der anorganischen Knochensubstanz
im Falle der hauptsächlichsten menschlichen Knochen-
krankheiten.
- 5- BRANDENBERGER und SCHINZ :
Bull. Schw. Akad. Med. Wiss. 3.262.1947.
Zielsetzung und Ergebnisse Syst. Feinstruck turuntu-
suchungen mittels der Röntgeninterferenzen beim Menschen
- 6- BRANDENBERGER und SCHINZ :
Schweiz Med. Wchnscher 77.1147.47.
Die Untersuchung der Verschiedenen Hartschubstanzen der
Zähne mit Röntgenstrahlen.
- 7- BRUHAT G. :
Masson 1947
Optique (cours de Physique générale).
- 8- CARTIER :
Bull. Acad. Med. 135.353.1951.
Un calcul urinaire d'aragonite pure.
- 9- CARTIER et BARRAUD :
Assoc. Franc. Cristallo. 21 Avril 1951.
Méthodes radiocristallographiques de précision dans
l'étude de l'os.

- 10- CARTIER :
Journées du Cholestérol et Nutrition (Vittel) 1952.
Les spectres de diffraction aux rayons X du cholestérol.
- 11- DELHERM :
Masson
Electrothérapie, généralités.
- 12- EPPRECHT ROSENMOND and SCHINZ :
F.a.d. Gegiete der Röntgenstrahlen Röntgenpraxis.
79.1.1953.
Chemische, Mineralogische und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an Gallensteinen des Menschen und des Rindes.
- 13- EPPRECHT W. et SCHINZ H.R. :
Schw. Med. Scand. 2.792.1950
Ergebnisse der Feinstrukturuntersuchung von Blasensteinen aus dem Vorderer Orient.
- 14- FRONDEL :
Science 95.431.1942.
Carbonate apatit and Hydroxyl apatit in urinary calculi.
- 15- HUSTED E. :
Act. Med. Scand. In Press en Oct. 1952.
- 16- JENSEN A.T. et DANØ M. :
Journal of Dental Research vol. 31 n°5 p.620
X-Ray Cristallographic Examination of Calculi Glands.
(Royal Veterinary and Agriculture College, Copenhagen, Denmark)
- 17- JENSEN A.T. :
Act. Chirg. Scand. 84.207.1940
On concrements from the Urinary Tract II
- 18- JENSEN A.T. :
Act. Chirg. Scand. 85.473.1941
On Concrements from the Urinary Tract. III
- 19- LE COMPTE J., POBEGUIN T. et WYART J. :
Compte-rendu 216.808.1945
Sur les sels de calcium de l'acide oxalique.
- 20- Mc INTOSH J.F. :
J. Clin. Inv. 21.755.1942
The Clav. and chim. pathogenesis of urinary calculi

- 21- Mc. INTOSH and SALTER R.
J. Clin. invest. 21.751.1942.
The quantitative examination of urinary calculi.
- 22- MANGUIN Ch. :
Pres. Univers.
Application de rayons X à la Cristallographie.
- 23- DALLAS B., PHEMISTER M.D., HANS D. and ARONSOHN M.D.,
Paymond PERPINSKY A.M. :
Variations in the cholesterol, Bilipigment and
Calcium Salts contents of Gallstones formed in
Gallbladen in Bild ducts with the digree of
Associated Obstruction. Ann. de Surg. 109.161.1939
- 24- PHILIPSBORN and RELLONUT :
Sonderdruck an Forschrüttener Mineralogie 31.62.1952
- 25- TOSEGUIN T. :
Compte-rendu Ac. Sciences 216.500.1943.
Description sommaire des Hydrates d'oxalate de
calcium.
- 26- PRIEN E.L. :
J. Urol. 61.821.1949
Studies in Urolithiases : II Relation ship between
pathogenis structure and composition of calculi.
- 27- SCHLAIRER E. :
Arc. Path. Anat. (Virchow) 312.534.1944.
Spektrographische Elementanalysen von menschlichen
Krankementen, vor allem von Gallensteinen aus ver-
schiedenen Ländern und Zeiten.
- 28- PRIEN et FRONDEL :
J. Urol. 57.949.1947.
Studies in urolithiasis, the composition of urinary
calculi.
- 29- SOMMERFELD :
Trad. Bellinet 2 col. Blanchard Paris 1923.
La constitution de l'atome et les raies spectrales.
- 30- THIBAUD J. :
Coll. Armand Collin.
Les rayons X.

TABLE DES MATIERES

- Introduction	1
- 1° Partie : <u>PRINCIPE DE L'ANALYSE RADIO-CRISTALLOGRAPHIQUE</u>	4
I) <u>PROPRIETES OPTIQUES DES ONDULATIONS ELECTRO-MAGNETIQUES</u> :	5
1°) Rayons monochromatiques et polychromatiques	5
2°) Réflexion d'un faisceau lumineux	6
3°) Composition des vibrations	6
4°) Diffraction par un réseau	7
II) <u>PROPRIETES DES RAYONS X</u> :	8
1°) Inter-action des rayons X et de la matière	9
a) rayonnement électro-magnétique	
b) rayonnement corpusculaire	
2°) Diffusion cohérente	10
3°) Réflexion des rayons X par un cristal	10
III) <u>RAPPEL DE LA STRUCTURE DES CRISTAUX</u> :	11
1°) Disposition des atomes dans un cristal	12
a) réseau	
b) indices de Miller	
2°) Etude des plans réticulaires en fonction de la nature des atomes = base du cristal .	14
IV) <u>REFLEXION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL</u> :	16
1°) Réflexion des rayons X par un plan réticulaire	16

2°)	Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires	17
a)	analyse du phénomène	17
b)	relation de Bragg	17
c)	généralisation de la relation de Bragg	19
3°)	Etude de l'intensité du faisceau diffracté	20
a)	facteur d'absorption du cristal ..	20
b)	pouvoir réflecteur du cristal	20
	= facteur de structure :	
	. cristal simple	
	. cristal avec base.	
IV)	<u>REFLEXION DES RAYONS X PAR UNE POUDRE CRISTALLINE</u>	23
1°)	Formation des cônes de révolution	23
2°)	Application à la radiocristallographie..	23
-	<u>2ème Partie : APPAREIL DE RADIOCRISTALLOGRAPHIE</u>	25
I)	<u>PRINCIPE DE L'APPAREIL</u>	26
1°)	Production des rayons X	26
2°)	Enregistrement des cônes de révolution..	29
II)	<u>DESCRIPTION DE L'APPAREIL</u> :	32
1°)	La source de rayons X	32
2°)	a) Le générateur	
	b) le tube	
2°)	La chambre spectrographique	33
	a) la chambre	
	b) les accessoires : le collimateur .	34
	le puits	35
	le film	35
	la substance ...	35
	c) le support	35

III) <u>TECHNIQUE D'ANALYSE</u>	36
1°) Préparation de l'échantillon	36
2°) Réalisation du spectre	36
a) mise en place de la poudre	36
b) mise en place de la chambre	37
c) réglage	37
3°) Développement du film	38
4°) Lecture des diagrammes	38
- <u>3ème Partie : APPLICATION DE LA RADIOCRISTALLOGRA-</u> <u>PHIE A L'ETUDE DES LITHIASES</u>	39
I) <u>LES CALCULS URINAIRES</u> :	40
1°) La composition des calculs urinaires	40
2°) Comparaison entre les résultats de l'analyse chimique et radiocristallographique	42
3°) Résultats de l'analyse radiocristallographique de 29 calculs	45
4°) Etude statistique de la composition des calculs urinaires	55
II) <u>LES CALCULS BILIAIRES</u> :	56
1°) La composition des calculs biliaires	56
2°) Résultats de l'analyse radiocristallographique de 17 calculs	57
3°) Etude statistique de la composition des calculs biliaires	57
III) <u>LES CALCULS SALIVAIRES</u> :	62
Etude de la composition des calculs salivaires	62
IV) <u>LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE DANS QUELQUES PRO-</u> <u>BLEMES PARTICULIERS</u> :	63
1°) Un calcul urinaire d'aragonite pure (carbonate de calcium)	77

- 2°) Les formes cristallines du cholestérol dans les calculs biliaires 64
- 3°) L'analyse fine d'un calcul de lithiase urique (goutte) 68

- 4ème Partie : VALEUR DE LA TECHNIQUE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE 72
- Conclusions 77
- Bibliographie.

Vu, le Président de thèse

Professeur DESGREZ

Vu le Doyen de la Faculté
de Médecine de Paris

Professeur L. BINET

Vu, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris :

J. SARRAILH

